

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-258522

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 5/04  
G03G 5/147

---

(21)Application number : 2001-057378

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2001

(72)Inventor : SASAKI FUMIHIRO  
SUGIURA HIDEKI  
IWAMOTO YASUTAKA  
NAKAI HIROSHI  
HIGUCHI HIROTO

---

(54) IMAGE FORMED METHOD, TONER USED FOR THE SAME AND PHOTORECEPTOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-quality image forming method which does not give rise to filming of toners, etc., on a photoreceptor surface, is extremely little in the wear of the photoreceptor surface in removing toners by cleaning, hardly flaws the photoreceptor surface and does not damage the photoreceptor.

SOLUTION: The electrophotographic image forming method of using an image forming device having cleaning means of abutting a cleaning blade against the electrophotographic photoreceptor in at least a direction counter with the rotating direction of the photoreceptor consists in using the electrophotographic photoreceptor of  $\leq 1.5$  in surface friction coefficient ( $\mu$ ) and the toners prepared by adding hydrophobic inorganic particles ( $\leq 100$  nm in an average grain size of primary particles) of at least 0.05 to 2.0 wt.% of the weight of the toners as a post treating agent to the toners of  $\leq 10$   $\mu$ m in volume average grain size.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] In the image formation approach which uses the image formation equipment which has a cleaning means by which the cleaning blade was made to contact in the direction of a counter to the hand of cut of an electrophotography photo conductor at least A skin friction coefficient ( $\mu$ ) to 1.5 or less electrophotography photo conductor and a toner with a volume mean particle diameter of 10 micrometers or less The image formation approach characterized by using the toner which added at least 0.05 – 2.0% of the weight of the hydrophobic inorganic particle (the mean particle diameter of a primary particle is 100nm or less) to the toner as an after-treatment agent.

[Claim 2] Negatives are developed with the toner which comes at least to add the additive which becomes the parent particle which consists the electrostatic latent image on a photo conductor of binding resin and a coloring matter from a non-subtlety particle. The image formation approach that a skin friction coefficient ( $\mu$ ) is characterized by using 1.5 or less electrophotography photo conductor and the toner whose rate of additive isolation of a toner is 0.5 – 20% in the image formation approach of having the process which removes the toner which remains on a photo conductor after imprinting the developed toner image to record material.

[Claim 3] The image formation approach according to claim 1 or 2 characterized by silicone oil containing 0.05 to 5% of the weight to binder resin at least in the outermost superficial layer of a photo conductor.

[Claim 4] The image formation approach according to claim 1 to 3 characterized by silicone oil and a fluorochemical surfactant containing at least in the outermost superficial layer of a photo conductor.

[Claim 5] The image formation approach according to claim 1 to 4 characterized by the coverage by the hydrophobic inorganic particle of a toner being 30 – 150%.

[Claim 6] The image formation approach according to claim 1 to 5 characterized by a hydrophobic inorganic particle being a non-subtlety particle from which at least two or more kinds of primary particle size differs.

[Claim 7] The image formation approach according to claim 1 to 6 characterized by a hydrophobic inorganic particle being a hydrophobic inorganic particle processed by silicone oil or hexamethyldisilazane at least [claim 8] The toner characterized by that at least 0.05 – 2.0% of the weight of the hydrophobic inorganic particle (the mean particle diameter of a primary particle is 100nm or less) was added as an after-treatment agent used for the image formation approach according to claim 1 to 7, or the rate of additive isolation being 0.5 – 20%.

[Claim 9] The electrophotography photo conductor characterized by the skin friction coefficient ( $\mu$ ) used for the image formation approach according to claim 1 to 7 being 1.5 or less.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner and photo conductor which are used for the image formation approach used for a printer, a copying machine, an implant printing machine, etc., and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, many things of an electrophotography method are used for the simple high-definition image formation approach and equipment. Although various kinds of approaches are indicated by a U.S. Pat. No. 2,297,691 specification, JP,49-23910,B, JP,43-24748,B, etc. as a xerography, after using the photoconductivity matter generally, forming an electric latent image on a photo conductor with various means, developing this latent image using a toner subsequently and imprinting a toner dust figure on paper etc. if needed, it is established with heating, pressurization, or a solvent steam, and a copy image is obtained. It divides roughly, and like the liquid development method using the developer which distributed various kinds of pigments and colors minutely in the insulating organic liquid, cascade process and the magnetic brush method, and the powder cloud method, there is a dry-developing method using the toner which distributed coloring agents, such as carbon black, to nature or synthetic resin, and the dry-developing method is widely used for the method which develops an electric latent image from the ease of the handling in recent years.

[0003] The photo conductor used in case an electrostatic latent image is formed is repeatedly used over the long period of time for contaminant loess from consideration of an environment. Especially, in order to be high definition and to be high endurance moreover, the initial engine performance of the photo conductor used is good, and what has the very few performance degradation of a photo conductor by which periodic duty is moreover carried out over the long period of time of electrification, exposure, development, an imprint, cleaning, and electric discharge is needed. In order to obtain the image stabilized also in use of a repeat, the photo conductor is still higher [ the demand level to prevention of adhesion, such as mechanical strengths, such as abrasion resistance a toner, and paper powder, ].

[0004] The thing of high sensitivity has the inclination for the film reinforcement or the degree of hardness of the photosensitive matter used to be low, with high durability and high resolution. it is important that do not wear out or a blemish is not attached by actuation of the thing to which the ingredient used for the photo conductor for wanting to make the high sensitivity engine performance maintained with high resolution does not deteriorate in long-term use, either and for which it is remarkably alike, a toner etc. adheres to a photo conductor front face, and filming is not caused, the cleaning which removes these surface affix.

[0005] Neither according to a convention (JP,5-158248,A, JP,10-319804,A) nor a quality-of-the-material convention (JP,3-20768,A) of a cleaning blade, filming occurred and photo conductor \*\*\* was able to say that it was enough, when the matter of the charge transfer layer which is the outermost superficial layer of a photo conductor in order to solve the above-mentioned fault was used for what is improved, and the toner by energy saving in recent years in which low-temperature fixing is possible.

[0006] Moreover, although a fluidity will improve and a good electrification property will be acquired if inorganic oxides, such as a silica, are added as an additive to a toner, with the additive which has separated without adhering to a parent toner, it adheres to the support conveyance member and latent-image support of a developer, and development failures, such as a filming phenomenon, are caused. Though the additive has adhered to the parent toner at homogeneity, an additive's in toner existence condition changes by the passage of time, it is buried into a parent toner or the rate of the additive which \*\*\*\*s and is isolated from a parent toner increases gradually. Since a fluidity gets worse by the passage of time by this, electrification of a toner tends to become uneven and electrification nature falls by the passage of time, it becomes the cause which toner scattering and a greasing increase, and the additive which separated further adheres to the support conveyance member and latent-image support of a developer, development failures, such as a filming phenomenon, are caused, and sufficient endurance is not acquired.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the toner and photo conductor which are used for the high definition image formation approach of there being very little wear of a photo conductor side, and a blemish not being easily attached even if it carries out cleaning removal, when the trouble of this conventional technique is solved, and filming of a toner etc. is not caused to a photo conductor side but it starts, and not damaging a photo conductor, and it.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention solves said technical problem by taking either of the following configurations. In the image formation approach which uses the image formation equipment which has a cleaning means by which the 1st of this invention made the cleaning blade contact in the direction of a counter to the hand of cut of an electrophotography photo conductor at least A skin friction coefficient ( $\mu$ ) to 1.5 or less electrophotography photo conductor and a toner with a volume mean particle diameter of 10 micrometers or less It is in the image formation approach characterized by using the toner which added at least 0.05 - 2.0% of the weight of the hydrophobic inorganic particle (the mean particle diameter of a primary particle is 100nm or less) to the toner as an after-treatment agent.

[0009] The 2nd of this invention is developed with the toner which comes at least to add the additive which becomes the parent particle which consists the electrostatic latent image on a photo conductor of binding resin and a coloring matter from a non-subtlety particle. In the image formation approach of having the process which removes the toner which remains on a photo conductor after

imprinting the developed toner image to record material A skin friction coefficient ( $\mu$ ) is in the image formation approach characterized by using 1.5 or less electrophotography photo conductor and the toner whose rate of additive isolation of a toner is 0.5 – 20%.

[0010] The rate of additive isolation of said toner can be easily computed with a particle analyzer. After measuring on condition that the following using PT1000 by YOKOGAWA ELECTRIC CORP., the synchronicity of luminescence of the metal atom on the basis of C atom is applied to the following formulas, and, specifically, it asks for the rate of isolation.

< <Measuring condition [ of PT1000 by YOKOGAWA ELECTRIC CORP. ] >> — number of C detection: in one measurement — 500 – 1500 noise cut level: — or less 1.5 sort time amount: — 20digits gas: — O3 the rate of isolation (number of counts of C atom, simultaneously the metal atom which did not emit light) / (number of counts of the number-of-counts + C atom of C atom, simultaneously the luminous metal atom, simultaneously the metal atom which did not emit light) x of 0.1% and helium gas metal atom – 100 [0011] It is in said 1–2nd image formation approaches that silicone oil is characterized by containing 0.05 to 5% of the weight to binder resin at least at the outermost superficial layer of the 3rd photo conductor of this invention.

[0012] It is in said 1–3rd image formation approaches that silicone oil and a fluorochemical surfactant are characterized by containing at least at the outermost superficial layer of the 4th photo conductor of this invention.

[0013] It is in said 1–4th image formation approaches that coverage by the hydrophobic inorganic particle of the 5th toner of this invention is characterized by being 30% – 150%.

[0014] The 6th of this invention has a hydrophobic inorganic particle in said 1–5th image formation approaches characterized by being the non-subtlety particle from which at least two or more kinds of primary particle size differs.

[0015] The 7th of this invention is in said 1–6th image formation approaches characterized by being the hydrophobic inorganic particle processed by silicone oil or hexamethyldisilazane at least.

[0016] The 8th of this invention is in the toner characterized by that at least 0.05 – 2.0% of the weight of the hydrophobic inorganic particle (the mean particle diameter of a primary particle is 100nm or less) was added as an after-treatment agent used for said 1–7th image formation approaches, or the rate of additive isolation being 0.5 – 20%.

[0017] The 9th of this invention is in the electrophotography photo conductor characterized by the skin friction coefficient ( $\mu$ ) used for said 1–7th image formation approaches being 1.5 or less.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. In the image formation approach for wear on the front face of a photo conductor to serve as a high-definition quantity life very few until now, and equipment, there was a problem which filming by the toner or paper powder tends to generate. Then, this invention person etc. examined the system compatible in low wear and filming of a photo conductor. In order to solve this problem, when this invention person etc. inquired wholeheartedly, he found out having the property which was extremely excellent in combining a developer with the high durable photo conductor of the high sensitivity like this invention, and high-speed responsibility, and the moderate abrasiveness for a photo conductor, and resulted in this invention.

[0019] In order to prevent poor cleaning of a developer as it is the method which a cleaning blade is made to contact an electrophotography photo conductor in the direction of trailing to the hand of cut, and is generally cleaned, a cleaning blade with a big degree of hardness is used. For this reason, since needs, such as enlarging contact pressure of the cleaning blade to an electrophotography photo conductor, arise, the abrasion loss of the electrophotography photo conductor at the time of repeat use increases. Therefore, according to examination of this invention persons, although the direction of the method which a cleaning blade is made to contact an electrophotography photo conductor in the direction of a counter to the hand of cut of an electrophotography photo conductor, and is cleaned became advantageous at the wear-resistant point, when the surface drag coefficient of the outermost superficial layer of an electrophotography photo conductor exceeded 1.5, it became clear that un-arranging, such as reversal of a cleaning blade and BIBIRI, arose. Therefore, this invention electrophotography photo conductor is characterized by making the skin friction coefficient of the outermost superficial layer or less into 1.0 preferably 1.5 or less. Moreover, as for the contact angle of the cleaning blade to an electrophotography photo conductor, in this invention, it is desirable to set 5 degrees – 50 degrees as 10–30 degrees preferably. In addition, a surface drag coefficient here is the value which the cleaning blade was made to contact and was measured, after preparing the thin layer of a developer on an electrophotography photo conductor.

[0020] Furthermore, by adding 0.05 – 2.0% of the weight of a hydrophobic inorganic particle (the mean particle diameter of a primary particle being 100nm or less) to a toner to a toner with a volume mean particle diameter of 10 micrometers or less as an after-treatment agent, the hydrophobic inorganic particle wore the photo conductor front face moderately, removed the full MINGU factor matter on the front face of a pole of a photo conductor, and has prevented filming. If abrasiveness is not enough demonstrated with less than 0.05% of the weight of an addition here and it adds mostly from 2.0 % of the weight, since the image quality fall under the effect of a non-subtlety particle, filming under the effect of the non-subtlety particle itself, etc. occur, it is not desirable. Furthermore, a high definition image is formed by using a toner with a volume mean particle diameter of 10 micrometers or less, and the abrasiveness and the electrification property that prevented evils, such as own filming of a non-subtlety particle, and environmental stability was excellent in using a hydrophobic inorganic particle with a primary particle size of 100nm or less are realized. When toner volume mean particle diameter was 10 micrometers or less, it was possible to have obtained the high definition image excellent in thin line repeatability. Here, by various approaches, although measurement of toner volume mean particle diameter was measurable, it used Coulter counter TAIL by the U.S. coal tar electronics company in this invention.

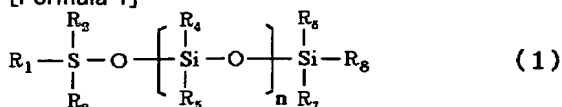
[0021] When the rate of additive isolation of a toner furthermore considers as 1 – 10% more preferably 0.5 to 20%, the non-subtlety particle wore the photo conductor front face moderately, removed the full MINGU factor matter on the front face of a pole of a photo conductor, and has prevented filming. If [ than 20% ] more [ sufficient abrasiveness is not demonstrated here since the flow grant effectiveness as opposed to a toner at less than 0.5% of rate of isolation is low, and ], since filming under the effect of the additive itself which separated etc. occurs, it is not desirable.

[0022] The electrophotography photo conductor of this invention makes the outermost superficial layer contain silicone oil 0.1 to 2% of the weight preferably 0.05 to 5% of the weight to binder resin. According to such a configuration, an electrophotography photo conductor with the small (1.5 or less) skin friction coefficient of the outermost superficial layer is obtained easily. Coating liquid will become cloudy if silicone oil is made to contain from compatibility with the charge transfer matter or binder resin exceeding 5 % of the weight to binder resin. Moreover, to binder resin, the skin friction coefficient reduction effectiveness cannot be acquired as it is less

than 0.05 % of the weight.

[0023] What is shown for example, by the following general formula I as silicone oil used by this invention is mentioned.

[Formula 1]



(Among the formula, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 show alkoxy groups, such as aryl groups, such as alkyl groups, such as methyl and ethyl, phenyl, and naphthyl, or methoxy, and ETOKISHI, respectively, and these radicals may be permuted by other substituents, halogen atoms, etc.) n is a positive integer.

As an example of silicone oil expressed with a front type (1), dimethyl silicone oil, methyl-phenyl copolymerization silicone oil, etc. are mentioned, for example. Moreover, the outermost superficial layer of a photo conductor can also be made to contain [ in / both / this invention ] silicone oil and a fluorine surfactant. It swerves, and if independent, not much, a fluorochemical surfactant does not have the surface drag coefficient reduction effectiveness, and since compatibility with the charge transfer matter or binder resin is bad, it can add only a minute amount very much more than silicone oil. However, if both are used together, the big skin friction coefficient reduction effectiveness can be acquired.

[0024] As a fluorochemical surfactant used for this invention, the oligomer of the molecular weight 1000-10000 which has the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 2-10 in a principal chain or a side chain is desirable. As a commercial item, Kamiichi of MODIPA (Nippon Oil & Fats), Sir chlorofluorocarbon (Asahi Glass), DIFENSA (Dainippon Ink chemistry), etc. is carried out. Moreover, 0.1 - 1 % of the weight of an additive is preferably good 0.05 to 2% of the weight to binder resin. If it is made to contain exceeding 2 % of the weight to binder resin, coating liquid will become cloudy from compatibility with the charge transfer matter or binder resin. Moreover, to binder resin, the skin friction coefficient reduction effectiveness cannot be acquired as it is less than 0.05 % of the weight. Moreover, by setting to 10-35 micrometers thickness of the charge transfer layer of the photo conductor used for this invention, it excels in high-speed responsibility, can consider as the photo conductor with few electrification falls twisted for the ability deleting by high definition, and is still more desirable.

[0025] Since a high definition image can be offered by making into 30% - 150% coverage by the hydrophobic inorganic particle of the toner used for this invention, it is desirable. It is easy to become the image with which "extract in an alphabetic character" is conspicuous and is not desirable if smaller than the aforementioned range. Moreover, if larger than the aforementioned range, since there is an inclination for the abrasiveness over a photo conductor to become large too much, it is not desirable. However, since a part of non-subtlety particle adheres to a toner front face in a state of aggregation in this invention, actual coverage is low. The coverage f in this invention should be computed by the following general formula.

$f(\%) = \sigma(\sqrt{3/2} \pi d(D-\rho_{\text{tau}}) / (d-\rho_{\text{hos}}) \times C \times 100)$

(Setting particle size of d and a toner to D for the particle size of a hydrophobic inorganic particle among a formula, rhot and rhos are the true specific gravity of a toner and a hydrophobic inorganic particle, respectively.) Moreover, C is the weight ratio of a hydrophobic inorganic particle / toner. When there are some kinds of hydrophobic inorganic particles, those sums serve as coverage.

[0026] By being the non-subtlety particle from which at least two or more kinds of primary particle size differs, the hydrophobic inorganic particle used for this invention can make it function as a toner which is excellent in a fluidity and has moderate abrasiveness, and is still more desirable. The coverage on the front face of a toner can go up by the non-subtlety particle of the diameter of a granule, a suitable fluidity can be given to a developer, and the faithful repeatability and the amount of development to a latent image at the time of development can be secured. Moreover, condensation of the toner at the time of developer preservation and solidification can be prevented. Moreover, by being a silica, titanium oxide, or an alumina, the hydrophobic inorganic particle used for this invention can make it function as a toner which was excellent in electrification stability with moderate abrasiveness, and is still more desirable. Moreover, by being the hydrophobic inorganic particle by which the hydrophobic inorganic particle used for this invention was processed at least by silicone oil or hexamethyldisilazane, high definition with few image defects which were excellent in environmental stability, such as "extract in an alphabetic character", can be attained, and it is still more desirable.

[0027] It is having the process which cleans with the elastic body rubber blade which contacted the toner which remains on this photo conductor in the direction of a counter to this photo conductor after imprinting the toner image developed on the photo conductor at least to record material, and the image formation approach of this invention has the effectiveness of being able to remove paper powder and filming more effectively, and is still more desirable. Moreover, it has the process which cleans with the elastic body rubber blade which contacted the toner which remains on this photo conductor in the direction of a counter to this photo conductor after imprinting the toner image developed on the photo conductor at least to record material, and it is more desirable that the approach of said development is reversal development. That is, in reversal development, fundamentally, since the polarity of the charge of a toner and the charge on the front face of a photo conductor is the same, compared with the effect of Coulomb's force, as for the adhesion force of a toner, contribution of Van der Waals force becomes large relatively. Generally, since surface energy is small, the front face of low coefficient of friction can reduce Van der Waals force, and is effective especially in a reversal development system.

[0028] Hereafter, the mode of operation of this invention is explained in full detail. If conditions are fulfilled in this invention, a well-known ingredient, a process, and all processes can be used. As a conductive base material of the photo conductor used for this invention That a volume resistivity indicates the conductivity below 10<sup>10</sup>-ohmcm to be, for example, aluminum, Titanium, nickel, chromium, Nichrome, Hastelloy, palladium, magnesium, By distributing and carrying out coating of the metallic oxides, such as metals, such as zinc, copper, gold, and platinum, and an alloy, tin oxide, indium oxide, and antimony oxide, into vacuum evaporation, sputtering, or a resin binder What was covered on a film top, cylinder-like plastics, paper, etc., The thing which carried out distributed content of a metal, an aforementioned metallic oxide, or aforementioned conductive carbon into the plastics of the shape of the shape of a film, and a cylinder, or aluminum, Plates, such as an aluminium alloy, iron, a nickel alloy, a stainless alloy, and a titanium alloy, tubing which carried out surface treatment of them by cutting, super-finishing, polish, etc. after element-tube-izing by methods of construction, such as D.I., I.I., extrusion, and drawing, can be used. A charge generating layer consists of a resin layer which distributed thru/or dissolved the charge generating matter and the charge generating matter.

[0029] It is not limited especially as charge generating matter. For example, C.I. pigment blue 25 [Color Index (CI) 21180], The C eye

pigment red 41 (CI 21200), C.I. acid red 52 (CI 45100), The C eye BASIC red 3 (CI 45210), the phthalocyanine pigment which has the Pori Phi Lynne frame further, An AZURENIUM salt pigment, a SUKUA rucksack salt pigment, an ANSU anthanthrone pigment, The azo pigment which has a carbazole frame (it indicates to JP,53-95033,A), The azo pigment which has a stilbene frame (it indicates to JP,53-138229,A), The azo pigment which has a triphenylamine frame (it indicates to JP,53-132547,A), The azo pigment which has a dibenzo thiophene frame (it indicates to JP,54-21728,A), The azo pigment which has an OKISA diazole frame (it indicates to JP,54-12742,A), full — me — non — the azo pigment (it indicates to JP,54-22834,A) which has a frame — The azo pigment which has a bis-stilbene frame (it indicates to JP,54-17733,A), The azo pigment which has a JISUCHIRIRUOKISA diazole frame (it indicates to JP,54-2129,A), The azo pigment which has a JISUCHIRIRU carbazole frame (it indicates to JP,54-17734,A), the Tori azo pigment (JP,57-195767,A —) which has a carbazole frame Further a publication etc. in a 57-195768 official report Phthalocyanine pigment, such as C.I. pigment blue 16 (CI 74100), Indigo system pigments, such as C eye BATTOBURAUN 5 (CI 73410) and C.I. vat dye (CI73030), Argo — a scaw — Let B (violet company make) and INDA Indanthrene — a scaw — organic pigments, such as perylene system pigments, such as Let R (Bayer make), can be used. It is desirable to use preferably a metal, a non-metal phthalocyanine compound (for the titanylphthalocyanine which is titanylphthalocyanine and a hydroxy potassium phthalocyanine still more preferably, and has the maximum peak at 27.2 degrees of Bragg angle 2theta to Cu-K alpha rays to be the most desirable), or an ANSU anthrone compound. Moreover, if needed, two or more sorts may be mixed and these may be used.

[0030] About 0.05–2 micrometers is suitable for the thickness of a charge generating layer, and it is 0.1–1 micrometer preferably. a charge generating layer — a solvent — a resin binder — the charge generating matter — distribution — or — dissolving — this — a base top — or it is formed by applying and drying on an undercoating layer. As such a resin binder, Pori Steen, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-acrylic nitril copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, Polyester, polyarylate, a polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, Polyvinyl acetate, a polyvinylidene chloride, polyacrylate, a polycarbonate, Cellulose acetate resin, ethyl cellulose resin, a polyvinyl butyral, A polyvinyl acetal, a polyvinyl formal, phenoxy resin, polyvinyl pyridine, Polly N-vinylcarbazole, acrylic resin, silicone resin, nitrile rubber, Although the thermoplasticity or thermosetting resin of chloroprene rubber, butadiene rubber, an epoxy resin, melamine resin, urethane resin, phenol resin, alkyd resin, etc., and a giant-molecule organic semiconductor, for example, Polly N-vinylcarbazole etc., are mentioned, it is not limited to these. these binder resin is independent — or it is mixed and used. As for the operating rate of the charge generating matter and a binder ingredient, 100:0–100:50 are desirable at a weight ratio.

[0031] As a solvent, although benzene, toluene, a xylene, a methylene chloride, dichlorobenzene, mono-chlorobenzene, dichlorobenzene, ethyl alcohol, methyl alcohol, butyl alcohol, isopropyl alcohol, ethyl acetate, butyl acetate, a methyl ethyl ketone, dioxane, a tetrahydrofuran, a cyclohexane, methyl cellosolve, ethylcellosolve, etc. are mentioned, it is not limited to these. these solvents are also independent — or it can mix and use.

[0032] In this invention, in order to raise charge blocking nature, it is desirable to prepare an under-coating layer between a sensitization layer and a substrate. Generally such an under-coating layer uses resin as a principal component. Although the ceramic system which consists of the hardening mold resin which forms a three-dimensional network, such as alcoholic fusibility resin, such as water soluble resin, such as polyvinyl alcohol, casein, and sodium polyacrylate, copolyamide, and methoxymethyl-ized nylon, polyurethane, melamine resin, phenol resin, and an epoxy resin, a silane coupling agent, an organic chelate compound, etc. as such resin is mentioned, it is not limited to these.

[0033] A sensitization layer is prepared on an under-coating layer. Although monolayer structure or a laminated structure is sufficient as a sensitization layer, it has the so-called laminated structure of the functional discrete type which has a charge generating layer and a charge transfer layer preferably. If required, a plasticizer and a leveling agent will be dissolved in a suitable solvent, and a charge transportation layer is formed the charge transportation matter, binder resin, and by applying this on a charge generating layer and drying.

[0034] As charge transportation matter, electron-donative matter, such as a Polly N-vinylcarbazole and its derivative, Polly gamma-carbazolyl ethyl glutamate and its derivative, pyrene-formaldehyde condensate and its derivative, polyvinyl pyrene, polyvinyl phenanthrene, oxazole derivative, imidazole derivative, triphenylamine derivative, 9-(p-diethylaminostyryl) anthracene, 1, and 1-bis(4-dibenzyl aminophenyl) propane, a styryl anthracene, styryl pyrazoline, phenylhydrazones, and alpha-stilbene derivative, is mentioned. As binder resin of the charge transfer layer which dissolves thru/or distributes the aforementioned charge transportation matter Polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene maleic anhydride copolymer, polyester, a polyvinyl chloride, A vinyl chloride vinyl acetate copolymer, polyvinyl acetate, a polyvinyl chloride, A polyvinylidene chloride, polyacrylate resin, phenoxy resin, a polycarbonate, Cellulose acetate resin, ethyl cellulose resin, a polyvinyl butyral, The thermoplasticity or thermosetting resin of a polyvinyl formal, polyvinyl toluene, Polly N-vinylcarbazole, acrylic resin, silicone resin, an epoxy resin, melamine resin, urethane resin, phenol resin, an alkyd resin, etc. is mentioned. These may be used independently, or it may mix and they may be used. As a solvent for forming a charge transportation layer, a tetrahydrofuran, dioxane, toluene, mono-chlorobenzene, 1,2-dichloroethane, a cyclohexanone, dichloromethane, 1,1,2-trichloroethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, and these mixed solvents are desirable.

[0035] As for the thickness of a charge transportation layer, it is desirable that it is 10–35 micrometers. Moreover, a protective layer etc. may be prepared if needed in addition to the usual sensitization layer. The approach of applying is the most common to the stratification, and a dip coating method, a spray coating method, a blade coating method, a spinner coating method, a bead coating method, the curtain coating method, a \*\*\*\*\* regulation mold coating method, etc. can be used as the method of application of coating liquid.

[0036] As a non-subtlety particle added to the toner of this invention, a silica, an alumina, titanium oxide, barium titanate, titanic-acid magnesium, titanic-acid calcium, strontium titanate, an iron oxide, copper oxide, a zinc oxide, the tin oxide, silica sand, clay, a mica, cay welded pyroclastic rock, the diatom earth, chromic oxide, cerium oxide, PENGARA, an antimony trioxide, magnesium oxide, a zirconium dioxide, sulfuric-acid PARIUMU, a barium carbonate, a calcium carbonate, silicon carbide, silicon nitride, etc. can be mentioned, for example. It is not limited especially although a silica, titanium oxide, and an alumina are desirable also especially in it. An addition can use 0.3 to 1.5 % of the weight from 0.05 preferably 2.0% of the weight to a toner. as what is preferably used for this invention — the product made from Japanese Aerosil, and MOX80 (mean particle diameter —) about 30nm, and OX50 (mean particle diameter, about 40nm) and TT600 (mean particle diameter —) about 40nm, the Idemitsu Kosan make, IT-PB (mean particle diameter, about 40nm), and IT-PC (mean particle diameter —) About 60nm, the Fuji Titanium Industry Co., Ltd. make, TAF110A (mean particle diameter, about 40–50nm), TAF510 (mean particle diameter, about 40–50nm), etc. can use it with sufficient convenience. These non-subtlety particles may

be used independently, or two or more sorts may be mixed and they may be used.

[0037] As a hydrophobing processing agent, for example, dimethyl silicone oil, methylphenyl silicone oil, KURORU phenyl silicone oil, methyl hydrogen silicone oil, Alkyl denaturation silicone oil, fluorine denaturation silicone oil, polyether denaturation silicone oil, Alcoholic denaturation silicone oil, amino denaturation silicone oil, epoxy denaturation silicone oil, Epoxy polyether denaturation silicone oil, phenol denaturation silicone oil, Carboxyl denaturation silicone oil, mercapto denaturation silicone oil, Silicone oil, such as an acrylic, methacrylic denaturation silicone oil, and alpha methyl styrene denaturation silicone oil, Although a silane coupling agent, a siliation reagent, the silane coupling agent that has alkyl group fluoride, an organic titanate system coupling agent, the coupling agent of an aluminum system, etc. are mentioned as a desirable finishing agent, it is not limited especially. By processing these hydrophobing processing agent to said non-subtlety particle, the hydrophobic inorganic particle used for this invention is created. as the trade name of the silica particle by which hydrophobing processing was carried out — HDK H 2000 and HDK H 2000/4 and HDK H 2050 — there are EP, HVK21 (above Hoechst), and R972, R974, RX200, RY200, R202, R805, R812 (above Japanese Aerosil), TS530 and TS720 (above Cabot). Moreover, as a trade name of the concrete titania particle by which surface preparation was carried out, the crystalline thing and the crystalline thing of non-crystallinity of an anatase mold or a rutile mold can be used, and there are MT150AI, MT150AFM (above TAYCA), STT-30A (Titan Kogyo), STT-30 A-FS (Titan Kogyo), etc. as T-805 (Japanese Aerosil) or a rutile mold.

[0038] 100nm or less of mean particle diameter of the primary particle of the hydrophobic inorganic particle used for this invention is 70nm or less preferably. If larger than this range, the surface area of a non-subtlety particle will decrease and it will be hard to demonstrate that effectiveness. Moreover, mean particle diameter here is particle diameter of a number average. Since it is difficult, as for the particle diameter of the non-subtlety particle used for this invention being measurable, however dissociating secondary condensation of the particle after silicone oil processing by the coal tar N4 by DLS-700 and the coal tar electronics company of the particle-size-distribution measuring device using dynamic light scattering made from Otsuka Electron, for example, a product, asking for direct particle size is more desirable than the photograph acquired by the scanning electron microscope or the transmission electron microscope. In this case, at least 100 or more non-subtlety particles are observed, and the average of that major axis is calculated.

[0039] About a process or an ingredient, all well-known things are possible for the developer used for this invention. The toner for electrophotography used for this invention consists of binding resin and a coloring agent at least, and is preferably characterized by the external additive being mixed by this toner in the toner for electrophotography with a volume mean particle diameter of 10 micrometers or less. As binder resin for toners used for this invention, a well-known thing can be used widely conventionally. For example, vinyl resin, polyester resin, or polyol resin is used preferably. As vinyl resin, styrene, such as polystyrene, Pori p-chloro styrene, and polyvinyl toluene, and the polymer, styrene-p-chloro styrene copolymer of the substitution product, A styrene-propylene copolymer, a styrene-vinyltoluene copolymer, A styrene-vinyl naphthalene copolymer, a styrene-methyl-acrylate copolymer, A styrene-ethyl-acrylate copolymer, a styrene-butyl acrylate copolymer, A styrene-acrylic-acid octyl copolymer, a styrene-methyl-methacrylate copolymer, A styrene-ethyl methacrylate copolymer, a styrene-methacrylic-acid butyl copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, A styrene-isoprene copolymer, a styrene-acrylonitrile-indene copolymer, Styrene system copolymers, such as a styrene-maleic-acid copolymer and a styrene-maleate copolymer; there are polymethylmethacrylate, poly butyl methacrylate, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, etc.

[0040] It may consist of a dibasic-acid salt as indicated to be divalent alcohol as shown in the following A groups as polyester resin to B group, and the alcohol or the carboxylic acid of 8 or more \*\*s as further shown in C group may be added as the third component. A group : Ethylene glycol, triethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1, 4-butene diol, 1, a 4-bis(hydroxymethyl) cyclohexane, Bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, polyoxyethylene-ized bisphenol A, Polyoxypropylene (2 2) -2, a 2'-bis(4-hydroxyphenyl) propane, Polyoxypropylene (3 3) -2, a 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, A polyoxyethylene (2 0) -2, a 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, polyoxypropylene (2 0) -2, a 2'-bis(4-hydroxyphenyl) propane, etc. B group: Ester of a maleic acid, boletic acid, a mesa KONIN acid, a citraconic acid, an itaconic acid, glutaconic acid, a FUTARU acid, isophthalic acid, terephthalic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, sebacic acid, a malonic acid, the Reno Laing acids, these acid anhydrides, or lower alcohol etc. C group: The carboxylic acid more than trivalent [ of the alcohol more than trivalent / of a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, etc. / , trimellitic acid, pyromellitic acid, etc. ] etc.

[0041] There is a thing which comes to react as polyol resin in an epoxy resin, the alkylene oxide addition product of dihydric phenol or the glycidyl ether and epoxy group, and the compound which has active hydrogen which reacts in [ one ] a molecule, and an epoxy resin and the compound which has active hydrogen which reacts in [ two or more ] a molecule.

[0042] In addition, the following resin can also be mixed and used if needed. alicycle group hydrocarbon resin, aromatic series system petroleum resin, chlorinated paraffin, paraffin wax, etc. are mentioned, and, as for an epoxy resin, polyamide resin, epoxy polyol resin, urethane resin, phenol resin, butyral resin, polyvinyl butyral resin, polyacrylic resin, rosin, denaturation rosin, terpene resin, and \*\*\*\*\* , these are independent — or it can be mixed and used.

[0043] Moreover, as a coloring agent of the coloring resin particle in the toner for electrophotography of this invention, a coloring agent well-known as an object for toners can be used. As an example of a yellow coloring agent, it is C.I.Pigment. Yellow 1 (Symuler Fast Yellow GH, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Yellow 3 (Symuler Fast Yellow 10GH, Dainippon Ink make), C. — I.Pigment Yellow12 (Symuler Fast Yellow GF and the Dainippon Ink make —) Yellow 152, the Arimoto chemistry company make, the pigment yellow GRT, San-yo coloring matter company make, SUMIKA print yellow ST-O, the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, benzidine yellow 1316, the Noma chemistry company make, Made in [ Toyo Ink ] the Seika fast yellow 2300, great Nissei-ized company make, and RIO Nor Rui Heroux GRT, C. I.Pigment Yellow 13 (Symuler Fast Yellow GRF, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Yellow 14 (Symuler Fast Yellow 5GR, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Yellow 17 (made in [ Toyo Ink ] Symuler Fast Yellow 8GR, the Dainippon Ink make, and RIO Nor Rui Heroux FGNT) etc. is mentioned.

[0044] As an example of a Magenta coloring agent, it is C.I.Pigment. Red 5 (Symuler Fast Carmine FB, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 18 (Sanyo Toluidine Maroon Medium, San-yo coloring matter company make), C. I.Pigment Red, 21 (Sanyo Fast Red GR, San-yo coloring matter company make), C. I.Pigment Red 22 (Symuler Fast Brill ScarletBG, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 57 (Symuler Brill Carmine LB, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red81 (Symulex Rhodamine Y Toner F, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 112 (Symuler Fast Red FGR, Dainippon Ink make), C. I.PigmentRed 114 (Symuler Fast CarmineBS, Dainippon Ink make), C. I.Pigment Red 122 (Fastogen Super Magenta REO2, Dainippon Ink make) etc. is mentioned.



[0045] as the example of a cyanogen coloring agent — C.I.Pigment 15 (Fastogen Blue GS and the Dainippon Ink make —) Blue ChromofineSR, great Nissei-ized company make, C.I.Pigment Blue 16 (Sumitome Cyanine Blue LG, Sumitomo Chemical Co., Ltd. make), C. — I.Pigment 15:3 (Cyanine Blue GGK and the product made from Japanese BIGUMENTO —) Blue The RIONORU blue FG7351, the Toyo Ink make, C.I.Pigment Green 7 (Phthalogcyanine Green Tokyo Printing Ink Mfg. Co., Ltd. make), C. I.Pigment Green 36 (CyanineGreen ZYL, Toyo Ink make) etc. is mentioned.

[0046] As an example of a black coloring agent, carbon black, spirit black, ANIWAN black (C. I.Pigment Black 1), etc. are mentioned. As an amount of a coloring agent, 0.1 – 15 weight section is desirable to the binding resin 100 weight section, and 0.15 – 9 weight section is especially desirable.

[0047] The developer of this invention may contain an electrification control agent if needed. All things well-known as an electrification control agent can use it, for example, they are the simple substance of the simple substance of the Nigrosine system color, triphenylmethane dye, a chromium content metal complex color, a molybdic-acid chelate pigment, a rhodamine system color, an alkoxy amine, quarternary ammonium salt (fluorine denaturation quarternary ammonium salt is included), alkylamide, and phosphorus or a compound, and a tungsten or a compound, a fluorine system activator, a salicylic-acid metal salt, the metal salt of salicylic acid derivatives, etc. Specifically, it is E-82 of BONTORON 03 of the Nigrosine system color, BONTORON P-51 of quarternary ammonium salt, BONTORON S-34 of metal-containing azo dye, and an oxy-naphthoic-acid system metal complex, E-84 of a salicylic-acid system metal complex, and E-89 (above) of a phenol system condensate. TP-302 of the ORIENT chemical-industry company make and a quarternary-ammonium-salt molybdenum complex, TP-415 (above) The Hodogaya Chemical Co., Ltd. make, copy charge PSY of quarternary ammonium salt VP2038, copy blue PR of a triphenylmethane color derivative, Copy charge VP434 (above) of quarternary ammonium salt NEG VP2036, copy charge NX The compound of the macromolecule system which has functional groups, such as the Hoechst A.G. make, LRA-901, LR-147 (Japan Carlit Co., Ltd. make) that are a boron complex, a copper phthalocyanine, perylene, Quinacridone, azo pigment, other sulfonic groups, a carboxyl group, and quarternary ammonium salt, is mentioned.

[0048] Although the amount of the electric charge control agent used is not determined by the toner manufacture approach including the class of binder resin, the existence of the additive used if needed, and the distributed approach and it is not uniquely limited in this invention, it is preferably used in the range of 0.1 – 10 weight section to the binder resin 100 weight section. Preferably, the range of 2 – 5 weight section is good. In exceeding 10 weight sections, the electrification nature of a toner is too large, and the effectiveness of the main electrification control agent is made to decline, an electrostatic suction force with a developing roller increases, and it causes the fluid fall of a developer, and the fall of image concentration.

[0049] The toner used for this invention makes a magnetic material contain further, and can be used also as a magnetic toner. The alloy of a metal like the aluminum of ferrous oxide, such as magnetite, hematite, and a ferrite, iron, cobalt, a metal like nickel, or these metals, cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, a bismuth, cadmium, calcium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium as a magnetic material contained in the magnetic toner of this invention, its mixture, etc. are mentioned. as the amount which these ferromagnetics have that desirable whose mean particle diameter is about 0.1–2 micrometers, and is made to contain in a toner — the resinous principle 100 weight section — receiving — the about 20 to 200 weight section — it is the 40 – 150 weight section to the resinous principle 100 weight section especially preferably.

[0050] In order to give a mold-release characteristic, as for the toner used for this invention, it is desirable to make a wax contain in the developer manufactured. The melting point is 40–120 degrees C, and, as for said wax, it is especially desirable that it is a 50–110-degree C thing. In addition fixable [ in low temperature ] may be insufficient, and offset-proof nature and endurance may fall on the other hand when too little [ the melting point ] when the melting point of a wax is excessive, it can ask for the melting point of a wax with a differential scanning calorimetry (DSC). That is, let a fixed programming rate, for example, (10 degrees C / min), the fusion peak value when \*\*\*\*(ing), be the melting point for a several mg sample.

[0051] As a wax which can be used for this invention, solid paraffin wax, micro wax, a rice wax, a fatty-acid amide system wax, a fatty-acid system wax, fat mono-ketones, a fatty-acid metal salt system wax, a fatty-acid-ester system wax, a partial saponification fatty-acid-ester system wax, a silicone varnish, higher alcohol, carnauba wax, etc. can be mentioned, for example. Moreover, polyolefines, such as low molecular weight polyethylene and polypropylene, etc. can be used. The polyolefine whose softening temperature by the ring and ball method is 70–150 degrees C is desirable especially, and the polyolefine whose softening temperature concerned is 120–150 degrees C further is desirable.

[0052] It can do [ mentioning the polymer particle manufactured, for example according to soap free emulsion polymerizations, such as a fatty-acids metal salt, for example, a polymethylmethacrylate particle, such as zinc stearate, calcium stearate, and stearin acid, and a polystyrene particle, etc. as a cleaning disposition top agent for removing the developer after the imprint which remains in a photo conductor or a primary transfer medium, or ]. A polymer particle has comparatively narrow particle size distribution, and its volume mean particle diameter is [ a 0.01 to 1-micrometer thing ] desirable.

[0053] The toner particle used in this invention can mainly be built by the grinding method or the polymerization method. The approach of using for manufacture of the toner of this invention can apply the manufacture approach of a toner of having the process which mixes mechanically the developer component which contains binder resin, the main electrification control agent, and a pigment at least, the process which carries out melting kneading, the process to pulverize, and the process to classify. Moreover, in the process mixed mechanically or the process which carries out melting kneading, the manufacture approach which returns and reuses powder other than the particle used as the product obtained at the process pulverized or classified is also included. Powder other than the particle used as the product said here (by-product) means the particles and coarse grain other than the component used as the product of a desired particle size generated at the particles and coarse grain other than the component used as the product of the particle size of the request obtained at a grinding process, or the classification process performed succeedingly after the process which carries out melting kneading. It is desirable to mix [ by the mixed process or the process which carries out melting kneading ] such a by-product by the weight ratio of a raw material 50 as opposed to a by-product 50 from the other raw materials 99 of opposite *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. to a by-product 1 as preferably as a raw material.

[0054] There is especially no limit that what is necessary is just to perform the mixed process which mixes mechanically the developer component which contains binder resin, the main electrification control agent and a pigment, and a by-product at least on condition that usual using the usual mixer by the feather to rotate etc. If the above mixed process is completed, subsequently to a kneading machine mixture will be prepared and melting kneading will be carried out. As a melting kneading machine, one shaft, a biaxial continuation kneading machine, and the batch type kneading machine by the roll mill can be used. For example, a KTK mold [ by Kobe



Steel, Ltd. ] biaxial extruder, the TEM die pressing appearance machine by Toshiba Machine Co., Ltd., the Casey Kay biaxial extruder, a PCM mold [ by the Ikegai place company ] biaxial extruder, the Bus ko kneader, etc. are used suitably. It is important for this melting kneading to carry out on proper conditions which do not invite cutting of the chain of binder resin. concrete — melting kneading temperature — the softening temperature of binder resin — reference — it should carry out — softening temperature — low — if too tepid — cutting — intense — quantity — if too tepid, distribution will not progress.

[0055] If the above melting kneading process is completed, subsequently a kneading object will be ground. In this grinding process, it is desirable to carry out coarse grinding first and to pulverize subsequently. Under the present circumstances, it makes collide with a collision plate in a jet stream and grinds, or the method ground about a gap with narrow rotor and stator which rotate mechanically is used preferably. After this grinding process is completed, it classifies and has a grinding object in an air current with a centrifugal force etc., and the developer it is 5-20 micrometers, whose predetermined particle size, for example, mean particle diameter, is manufactured.

[0056] Moreover, in case a developer is prepared, in order to raise the fluidity and shelf life of a developer, development nature, and imprint nature, addition mixing of the non-subtlety particles, such as hydrophobic silica impalpable powder mentioned to the developer manufactured as mentioned above further previously, may be carried out. As for mixing of an external additive, it is desirable that a jacket etc. is equipped although the mixer of general fine particles is used, and internal temperature can be adjusted. What is necessary is just to add the external additive gradually while changing the hysteresis of the load given to an external additive and being alike. Of course, the rotational frequency of a mixer, a rolling rate, time amount, temperature, etc. may be changed. A load comparatively weak next may be given for a first strong load, and the reverse is sufficient. As an example of the mixed facility which can be used, a V shaped rotary mixer, a locking mixer, a rhe DIGE mixer, a NAUTA mixer, a Henschel mixer, etc. are mentioned.

[0057] When using for a two-component system developer the toner used for this invention, the content ratio of the carrier in a developer and a toner has [ that what is necessary is to mix with a magnetic carrier and just to use ] a toner 1 - 10 desirable weight sections to the carrier 100 weight section. As a magnetic carrier, a well-known thing can be used from the former, such as iron powder with a particle diameter of about 20-200 micrometers, ferrite powder, magnetite powder, and a magnetic resin carrier. Moreover, as covering material, an amino resin, for example, formaldehyde resin, melamine resin, benzoguanamine resin, a urea resin, polyamide resin, an epoxy resin, etc. are raised. Moreover, polyvinyl and Pori vinylidene resin, for example, acrylic resin, polymethylmethacrylate resin, Polyacrylonitrile resin, polyvinyl acetate resin, polyvinyl alcohol resin, Polystyrene system resin, such as polyvinyl butyral resin, polystyrene resin, and styrene acrylic copolymerization resin, Polyester system resin, such as halogenation olefine resin, such as a polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate resin, and polybutyrene terephthalate resin, Polycarbonate system resin, polyethylene resin, polyvinyl fluoride resin, Polyvinylidene fluoride resin, poly trifluoro ethylene resin, poly hexafluoropropylene resin, Fluoro terpolymers, such as a terpolymer of the copolymer of fluoridation vinylidene and an acrylic monomer, the copolymer of fluoridation vinylidene and vinyl fluoride, and a tetrafluoroethylene, fluoridation vinylidene and a non-fluoridation monomer, silicone resin, etc. can be used. Moreover, electric conduction powder etc. may be made to contain in covering resin if needed. As electric conduction powder, a metal powder, carbon black, titanium oxide, tin oxide, a zinc oxide, etc. can be used. Such electric conduction powder has a desirable thing with a mean particle diameter of 1 micrometer or less. If mean particle diameter becomes larger than 1 micrometer, control of electric resistance will become difficult. The toner of this invention can be used also as the magnetic toner or nonmagnetic toner of 1 component system which does not use a carrier.

[0058] Although the load of a cleaning blade is conventionally made to a low load and adhesion of paper powder etc. does not take place by the system of this invention, either, this becomes very advantageous to the wear fall of a photo conductor layer. Moreover, although the configuration material of the cleaning brush concerning this invention can use the thing of arbitration, it is hydrophobicity and it is desirable to use a fiber formation nature macromolecule polymer with a high dielectric constant. As such a giant-molecule polymer, for example Rayon, nylon, a polycarbonate, Polyester, methacrylic resin, acrylic resin, a polyvinyl chloride, A polyvinylidene chloride, polypropylene, polystyrene, polyvinyl acetate, A styrene-butadiene copolymer, a vinylidene-chloride-acrylonitrile copolymer, A vinyl chloride vinyl acetate copolymer, a vinyl chloride-vinyl acetate-maleic-anhydride copolymer, Although silicone resin, a silicone alkyd resin, phenol formaldehyde resin, a styrene-alkyd resin, a polyvinyl acetal (for example, polyvinyl butyral), etc. are mentioned, it is not limited to these. these resin is independent — it is — it can use as two or more sorts of mixture. They are rayon, nylon, polyester, an acrylic, and polypropylene especially preferably.

[0059] Although it is desirable that it is the configuration prepared so that it might have the free end on supporter material as for the elastic body rubber blade used by this invention, it is not limited to this. As for the free end of an elastic body rubber blade, it is desirable to carry out a pressure welding to the hand of cut and the opposite side (counter) of a photo conductor drum. The rubber degree of hardness of an elastic body rubber blade is JIS. A 30 to 70%, Young's modulus is 30 - 60 kgf/cm<sup>2</sup>, and the thing of 15 or less g/cm is [ thickness / 1.5-3.0mm and free length / the thrust to 7-12mm and a photo conductor ] desirable [ 60-70 degrees and impact resilience ].

[0060] All well-known processes with which conditions are filled, such as an old electrophotography process, can be used for the image formation process used for this invention. Moreover, the color picture formation process not only using the process by toner monochrome but two or more color toner of two or more colors is sufficient. The process that the color toner corresponding to the image writing and it by electrification and laser light exposure is developed in the signal for every decomposition color the color of was separated at the time of image reading is repeated, and 4 color toner image of yellow, a Magenta, cyanogen, and a black toner is formed on a photo conductor, bundles up, and may be imprinted by the recording paper. Moreover, the formation approach of a toner image may differ also from the imprint approach to record material.

[0061] furthermore — again — others [ above ] — image memories, such as ROM and a floppy (trademark) disk, can be made to be able to memorize image information beforehand, the information in an image memory can be taken out if needed, and it can be made to output to the image formation section Therefore, not only a thing with the image reading section but the equipment which memory is made to memorize the information from a computer etc. and is made to output to the image formation section is contained in the image formation equipment of this invention. An LED printer and LBP (laser beam printer) are one of these most general things.

[0062]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited only to these examples. moreover, following \*\*\*\*\* — the section and % are weight criteria as long as there is no notice especially. The evaluation result was shown in Table 1.

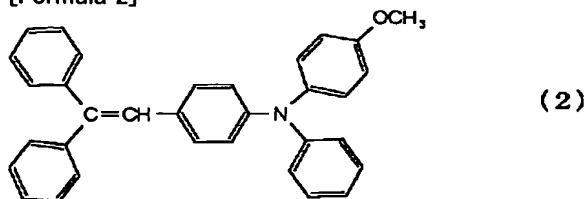
[0063] It carried out immersion coating to aluminum drum lifting of example 1 <production of photo conductor> 80mmphi, having used alcoholic fusibility nylon (polyamide resin: a trade name, CM8000 Toray Industries, Inc. make) as about 0.2-micrometer undercoating layer, on it, immersion coating of the following charge generating layer coating liquid was carried out, stoving was carried out for 10 minutes at 110 degrees C, and about 0.2-micrometer charge generating layer was formed.

[Coating liquid for charge generating layers] Into the phi15cm glass pot, 12 sections of the 2 section cyclohexanone solution 300 section and Y mold titanlyphthalocyanine of the phi1cm sintering zirconium dioxide ball (YTZ ball) of the amount of volume 1/2 and a polyvinyl butyral (trade name XYHL) were supplied, and they carried out milling for 72 hours. The additional injection was carried out, milling of the methyl ethyl ketone of the further 500 sections was carried out for further 24 hours, and it considered as charge generating layer coating.

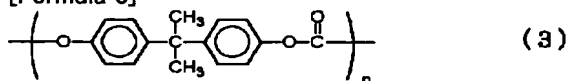
[Charge transfer layer coating liquid] next So that it may be shown by the charge transfer matter (D) and the following structure expression (3) which are shown with the following structure expression (2) and may become  $D/R$  = concentration about the binder resin (R) which is viscosity average molecular weight 50,000 [ 5/10 and 15% (solvent: methylene chloride solution) of solid content concentration ] the coating liquid for charge transfer layers (solvent: methylene chloride solution) which added silicone oil (KF-50, Shin-etsu silicone company make) 0.1% (ratio for R) after adjusting — a charge generating layer top — immersion coating — and stoving was carried out, about 22-micrometer charge transfer layer was formed, and the electrophotography photo conductor was created.

[0064]

[Formula 2]



[Formula 3]



Next, the above-mentioned electrophotography photo conductor was carried in the copying machine of the following specification by the usual Carlsson process, the copy test of 100,000 sheets was performed, and the sensitization layer membrane thickness before and behind image evaluation and a copy test was measured by the eddy current type thickness gage.

[0065] (Copying machine specification)

a cleaning blade — quality-of-the-material: — polyurethane system resin impact resilience: — 50% degree-of-hardness: — 70-degree contact angle: — 20-degree cleaning brush — quality-of-the-material: — acrylic resin copy-speed: — by 40-sheet/again After equipping with the electrophotography photo conductor before a copy test the reconstruction machine which removed the electrification machine, the development counter, the imprint machine, and the cleaning brush from the copying machine of the above-mentioned specification, and attached the torque meter, the thin layer of a developer is prepared and exposed on an electrophotography photo conductor. It asked for the skin friction coefficient from the torque which only the cleaning blade was made to contact without \*\*\*\*, was made to rotate an electrophotography photo conductor, and was detected.

[0066] <Production of a developer> [the mother agent coloring particle for toners]

Polyester resin A 80 section styrene-methyl acrylate copolymer 20 section carnauba wax 5 section carbon black 8 section metal-containing monoazo color After carrying out \*\*\*\* mixing of the mixture of the 3 section aforementioned presentation enough in a Henschel mixer, heating fusion was carried out for about 30 minutes at the temperature of 130-140 degrees C by the roll mill, grinding classification of the kneading object obtained after cooling to the room temperature was carried out with the jet mill, and the toner parent of particle size with a volume mean particle diameter of 8.0 micrometers was obtained.

[0067] [Mixing with an external additive] The hydrophobic silica R972 (mean-particle-diameter [ of a primary particle / of 16nm ], Japanese Aerosil) 1.0 weight section by which JIKURURO dimethylsilane processing was carried out with the obtained parent 100 weight section was mixed with the Henschel mixer, and the toner for electrophotography was obtained by removing an aggregate by passing the screen of 50 micrometers of openings.

[Production of a carrier and a developer]

Silicone resin solution The 100 sections Carbon black The four sections Toluene The formula of these was distributed by the homomixer the 100 sections for 30 minutes, and enveloping layer formation liquid was prepared. The fluid bed mold coater was used for the front face of the ferrite 1000 section with a volume mean particle diameter of 50 micrometers for this, the enveloping layer was formed, and the carrier was produced. Using the turbular mixer of the form which a container rolls and is stirred, homogeneity mixing is carried out, the toner 5 section and the carrier 100 section which were produced as mentioned above were electrified, and the two component developer was obtained.

[0068] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having changed the addition of example 2 silicone oil to 2%.

[0069] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having changed the addition of example 3 silicone oil to 0.05%.

[0070] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having changed the addition of example 4 silicone oil to 5%.

[0071] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having added the example 5 fluorochemical surfactant (DIFENSA MCF 300, Dainippon Ink make) 0.1% (ratio for R).

[0072] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having changed the addition of example 6

fluorochemical surfactant to 1%.

[0073] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having changed the addition of example 7 fluorochemical surfactant to 0.05%.

[0074] Sample creation and evaluation were performed like the example 1 except having changed the addition of example 8 fluorochemical surfactant to 2%.

[0075] It evaluated like the example 1 except changing the thickness of the charge transfer layer (CTL) of a photo conductor into 11 micrometers in example 9 example 1.

[0076] The volume mean particle diameter of a toner, the primary particle size of a hydrophobic inorganic particle, and an addition were adjusted by condition within the limits of claim 1 so that the coverage by the hydrophobic inorganic particle of a toner might become 33% in example 10 example 1.

[0077] The volume mean particle diameter of a toner, the primary particle size of a hydrophobic inorganic particle, and an addition were adjusted by condition within the limits of claim 1 so that the coverage by the hydrophobic inorganic particle of a toner might become 140% in example 11 example 1.

[0078] It evaluated like the example 1 except mixing the hydrophobic silica R972 (mean-particle-diameter [ of a primary particle / of 16nm ], Japanese Aerosil) 0.5 weight section, and the titanium-dioxide MT-150AFM(mean-particle-diameter [ of a primary particle / of 15nm ], TAYCA) 0.6 weight section to the coloring particle 100 weight section in example 12 example 1.

[0079] The hydrophobic silica H2000 (mean-particle-diameter [ of a primary particle / of 10nm ], Clariant Japan) 0.2 weight section and the hydrophobic silicone oil processing silica RY50(mean-particle-diameter [ of a primary particle / of 40nm ], Japanese Aerosil) 1 weight section (it evaluated like the example 1 except mixing the titanium-dioxide MT-150AFM(mean-particle-diameter [ of a primary particle / of 15nm ], TAYCA) 0.3 weight section.) which were processed by hexamethylenedisilazane to the coloring particle 100 weight section in example 13 example 1,

[0080] It evaluated like the example 1 except having changed the contact approach of an India rubber blade in the direction of a trail from the counter to the hand of cut of a photo conductor in example 14 example 1.

[0081] The silica a by which carried out mixed processing of what diluted colloidal silica impalpable powder AEROSIL TT600 (product [ made from Japanese Aerosil ] first [ an average of ] particle diameter: 0.04 micrometers) 100g and dimethyl silicone oil [KF-96,100cs (Shin-etsu chemistry company make)]35g with the solvent as example 15 external additive with the Henschel mixer (made in Mitsui Miike), and heat-treated at 260 degrees C after desiccation, and surface treatment was carried out by 35% of the weight of dimethyl silicone oil was obtained. Titania CR-EL(Ishihara Sangyo [ Kaisha, Ltd. ] make first [ an average of ] particle diameter: 0.3 micrometers) 100g rinsed to the mixed solvent of the methanol-water (95:5) which dissolved methyl trimetoxysilane 40g was added, and ultrasonic distribution was carried out. Subsequently, after evaporating the methanol in dispersion liquid etc. and drying by the evaporator, the titania a by which heat-treated with the drier set as 120 degrees C, ground with the mortar, and surface preparation was carried out by 40% of the weight of methyl trimetoxysilane was obtained. Sample creation and evaluation were performed like the example 5 except having used the above-mentioned silica a and Titania a.

[0082] Sample creation and evaluation were performed like the example 5 except having used H2000 (Clariant first [ an average of ] particle diameter of 0.01 micrometers) as a silica, and having used T-805 (Japanese Aerosil first [ an average of ] particle diameter of 0.02 micrometers) as a titania in example 16 example 5.

[0083] Sample creation and evaluation were performed like the example 11 except having changed the screen at the time of additive mixing into the object of 26 micrometers of openings in example 17 example 16.

[0084] It evaluated by creating the sample which removed the additive which performed pneumatic elutriation again and has separated after additive mixing in example 18 example 16.

[0085] In example of comparison 1 example 1, the addition of a hydrophobic inorganic particle was evaluated like the example 1 to the coloring particle 100 weight section except carrying out 0.03 weight section mixing.

[0086] In example of comparison 2 example 1, the addition of a hydrophobic inorganic particle was evaluated like the example 1 to the coloring particle 100 weight section except carrying out 2.5 weight sections mixing.

[0087] In example of comparison 3 example 1, it evaluated like the example 1 except setting mean particle diameter of the primary particle of a hydrophobic inorganic particle to 120nm.

[0088] In example of comparison 4 example 1, it evaluated like the example 1 except setting volume mean particle diameter of a toner to 12 micrometers.

[0089] Sample creation evaluation was performed like the example 1 except having changed the addition of example of comparison 5 silicone oil to 0.01%.

[0090] Although it was going to create the sample like the example 1 except having changed the addition of example of comparison 6 silicone oil to 10%, since coating liquid became cloudy, a sample was not able to be created.

[0091] Sample creation evaluation was performed like the example 1 except having added the fluorine surfactant without addition of example of comparison 7 silicone oil 0.1%.

[0092] Although it was going to create the sample like the example 1 except having changed the addition of an example of comparison 8 fluorine surfactant to 5%, since coating liquid became cloudy, a sample was not able to be created.

[0093] Sample creation evaluation was performed like the example 1 except having changed the addition of example of comparison 9 silicone oil to 0.01%.

[0094] Although it was going to create the sample like the example 1 except having changed the addition of example of comparison 10 silicone oil to 10%, since coating liquid became cloudy, a sample was not able to be created.

[0095] Sample creation evaluation was performed like the example 1 except having added the fluorine surfactant without addition of example of comparison 11 silicone oil 0.1%.

[0096] Although it was going to create the sample like the example 1 except having changed the addition of an example of comparison 12 fluorine surfactant to 5%, since coating liquid became cloudy, a sample was not able to be created.

[0097] Sample creation and evaluation were performed like the example 11 except setting the mixing time of an additive as for 30 seconds in example of comparison 13 example 16.

[0098] <Image formation equipment> (evaluation)

It evaluated by carrying the developer, toner, and photo conductor which were produced as mentioned above in the copying machine

imagic6550 by Ricoh Co., Ltd. An evaluator is a reversal development method with same polarity of the electrostatic latent image on a photo conductor and polarity of a nonmagnetic 1 component developer. Image quality was evaluated after any item carried out the 100,000-sheet running output of the image chart of image area 6%.

1) The thickness of the photo conductor drum of Ushiro who did the 100,000 wear nature running output was measured, and wear thickness was computed from the difference with the first stage.

O : it carried out to 0.5 micrometers or less, O:0.5-4.0micrometer, and more than x:4micrometer.

The image sample of Ushiro who did the 100,000 image evaluation running output was seen, the vividness of the existence of the image defect by photo conductor degradation of ground fogging, the white stripe in a halftone image and a black stripe, shade nonuniformity, etc. and image concentration, thin line repeatability, and an image etc. was investigated, and they were judged synthetically.

O : — an especially excellent thing O: excellent — \*\*: — x: which is inferior for a while — what extremely inferior — \*\* — it carried out.

3) Viewing estimated the condition of filming from the surface observation of Ushiro's photo conductor which carried out the 10000 more sheet running output by the filming high-humidity/temperature environment (30 degrees C, 80%RH).

O : it considered as fitness, O:fitness, and those with x:discoloration (frequent occurrence) extremely.

An evaluation result is shown in Tables 1 and 2.

[0099]

[Table 1]

	シリコン オイル 添加量%	フッ素 界面活性剤 添加量%	$\mu$	摩耗性	画像 評価	フィル ミング
実施例1	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例2	2	なし	0.81	○	○	○
実施例3	0.05	なし	1.2	○	○	○
実施例4	5	なし	0.76	○	○	○
実施例5	0.1	0.1	0.73	○	○	○
実施例6	0.1	1	0.68	○	○	○
実施例7	0.1	0.05	0.79	○	○	○
実施例8	0.1	2	0.67	○	○	○
実施例9	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例10	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例11	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例12	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例13	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例14	0.1	なし	0.94	○	◎	◎
比較例1	0.1	なし	0.94	○	×	×
比較例2	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例3	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例4	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例5	0.01	なし	1.72	×	×	○
比較例6	10	—	—	—	—	—
比較例7	なし	0.1	1.81	×	×	○
比較例8	0.1	5	—	—	—	—

[0100]

[Table 2]

	感光体			添加剤				評価結果		
	シリコン オイル 添加量	フッ素 系界面 活性剤	感光体 表面 摩擦係	種類	処理剤	平均 一次 粒子径	添加 剤 融率	摩耗 性	画像 評価	フィル ミング
実施例1	0.1	—	0.94	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例2	2	—	0.81	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例3	0.03	—	1.51	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例4	5	—	0.76	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例5	0.1	0.1	0.73	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例6	0.1	1	0.68	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例7	0.1	0.05	0.79	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例8	0.1	2	0.67	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例9	0.1	—	0.94	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例10	0.1	0.1	0.73	シリカ	ジメチルシリコンオイル	0.04	20	○	◎	○
				チタニア	メチルトリメチシラン	0.3				
実施例11	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	13	○	◎	○
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				
実施例12	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	4	◎	◎	◎
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				
実施例13	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	1	◎	◎	◎
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				
比較例1	0.01	—	1.72	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	×	×	○
比較例2	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	0.1	1.81	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	×	×	○
比較例4	0.1	5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例5	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	25	○	×	×
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				

[0101]

[Effect of the Invention] According to this invention, filming of a toner etc. is not caused to a photo conductor side, but even if it carries out cleaning removal, there is very little wear of a photo conductor side, a blemish cannot be attached easily, and the high definition image formation approach of not damaging a photo conductor and the toner for it, and a photo conductor can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-258522

(P2002-258522A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 7 4	G 0 3 G 9/08	3 7 4 2 H 0 0 5
	3 7 5		3 7 5 2 H 0 6 8
5/04		5/04	
5/147	5 0 4	5/147	5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-57378(P2001-57378)

(22) 出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 佐々木 文浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 杉浦 英樹

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、それに用いられるトナー及び感光体

(57) 【要約】

【課題】 感光体面にトナー等のフィルミングを起こさず、クリーニング除去しても、感光体面の減耗が極めて少なく、傷が付きにくく、感光体を痛めることのない、高画質な画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 少なくとも電子写真感光体の回転方向に対してカウンター方向にクリーニングブレードを当接させたクリーニング手段を有する画像形成装置を使用する電子写真画像形成方法において、表面摩擦係数 ( $\mu$ ) が 1.5 以下の電子写真感光体、及び体積平均粒径  $10\mu\text{m}$  以下のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも 0.05 ~ 2.0 重量% の疎水性無機微粒子 (一次粒子の平均粒子径が  $100\text{nm}$  以下) を添加したトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも電子写真感光体の回転方向に対してカウンター方向にクリーニングブレードを当接させたクリーニング手段を有する画像形成装置を使用する画像形成方法において、表面摩擦係数( $\mu$ )が1.5以下の電子写真感光体、及び体積平均粒径10 $\mu$ m以下のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05～2.0重量%の疎水性無機微粒子（一次粒子の平均粒子径が100nm以下）を添加したトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 感光体上の静電潜像を少なくとも結着樹脂、着色材からなる母体粒子に無機微粒子からなる添加剤を添加してなるトナーにより現像し、現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーを除去する工程を有する画像形成方法において、表面摩擦係数( $\mu$ )が1.5以下の電子写真感光体、及びトナーの添加剤遊離率が0.5～20%のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 感光体の最表面層に少なくともシリコンオイルがバインダー樹脂に対して0.05～5重量%含有されていることを特徴とする請求項1又は2記載の画像形成方法。

【請求項4】 感光体の最表面層に少なくともシリコンオイルとフッ素系界面活性剤が含有されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 トナーの疎水性無機微粒子による被覆率が30～150%であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 疎水性無機微粒子が、少なくとも2種類以上の一次粒径の異なる無機微粒子であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 疎水性無機微粒子が、少なくともシリコンオイル又はヘキサメチルジシラザンで処理された疎水性無機微粒子であることを特徴とする請求項1～6記載の画像形成方法

【請求項8】 請求項1～7記載の画像形成方法に使用される、後処理剤として少なくとも0.05～2.0重量%の疎水性無機微粒子（一次粒子の平均粒子径が100nm以下）が添加されたこと、又は添加剤遊離率が0.5～20%であることを特徴とするトナー。

【請求項9】 請求項1～7記載の画像形成方法に使用される、表面摩擦係数( $\mu$ )が1.5以下であることを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリンタ、複写機、軽印刷機等に用いられる画像形成方法、それに用いられるトナー及び感光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、簡便で高画質の画像形成方法及び装置には、電子写真方式のものが多く用いられている。電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭49-23910号公報及び特公昭43-24748号公報などに各種の方法が記載されているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙などにトナー粉像を転写したのち、加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着し、コピー画像を得るものである。電氣的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然又は合成樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散したトナーを用いる乾式現像方式があり、その取り扱いの容易さから、近年乾式現像方式が広く使用されている。

【0003】静電潜像を形成する際に使用する感光体は、環境への配慮からごみレスのために長期に渡って繰り返し使用されている。特に、高画質でありしかも高耐久性であるためには、用いられる感光体の初期性能がよく、しかも帯電、露光、現像、転写、クリーニング、除電の長期にわたって反復使用される感光体の性能劣化が非常に少ないものが必要になる。繰り返しの使用においても安定した画像を得るためには、感光体は、耐摩耗性等の機械的強度、トナーや紙粉などの付着の防止への要求レベルはますます高くなっている。

【0004】高耐久かつ高解像度で高感度のものは、用いられる感光性物質の膜強度あるいは硬度が低い傾向がある。高解像度で高感度性能を持続させるためには、感光体に用いられている材料が長期の使用にも変質しないこととはかたに、感光体表面にトナー等が付着しフィルミングを起こさないこと、これら表面付着物を除去するクリーニング等の操作により、摩耗したり、傷が付いたりしないことが重要である。

【0005】上記欠点を解決するために感光体の最表面層である電荷移動層の物質を規定（特開平5-158248号公報、特開平10-319804号公報）やクリーニングブレードの材質規定（特開平3-20768号公報）などにより、感光体削れは改善されているもの、近年の省エネ化による低温定着可能なトナーに使用した場合、フィルミングが発生し十分とは言えなかった。

【0006】また、トナーにシリカ等の無機酸化物を添加剤として添加すると、流動性が向上し、良好な帯電特性が得られるが、母体トナーに付着せずに遊離している添加剤により、現像剤の担持搬送部材や潜像担持体に着してフィルミング現象などの現像障害を引き起こす。添加剤が母体トナーに均一に付着していたとしても、経時でトナー中における添加剤の存在状態が変化し、母体トナー中に埋没したり、母体トナーから脱離して遊離す



る添加剤の割合が徐々に増加する。これにより、経時で流動性が悪化するため、トナーの帯電が不均一となりやすく、また経時で帯電性が低下し、トナー飛散や地汚れが増加する原因となり、さらに遊離した添加剤が現像剤の担持搬送部材や潜像担持体に付着してフィルミング現象などの現像障害を引き起こし、十分な耐久性が得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を解決し、感光体面にトナー等のフィルミングを起こさず、起こした場合にはクリーニング除去しても、感光体面の減耗が極めて少なく、傷が付にくく、感光体を痛めることのない、高画質な画像形成方法、それに用いるトナー及び感光体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記構成のいずれかを採ることにより前記課題を解決したものである。本発明の第1は、少なくとも電子写真感光体の回転方向に対してカウンター方向にクリーニングブレードを当接させたクリーニング手段を有する画像形成装置を使用する画像形成方法において、表面摩擦係数( $\mu$ )が1.5以下の電子写真感光体、及び体積平均粒径10 $\mu$ m以下のトナーに、後処理剤としてトナーに対して少なくとも0.05～2.0重量%の疎水性無機微粒子（一次粒子の平均粒子径が100nm以下）を添加したトナーを使用することを特徴とする画像形成方法にある。

【0009】本発明の第2は、感光体上の静電潜像を少なくとも結着樹脂、着色材からなる母体粒子に無機微粒子からなる添加剤を添加してなるトナーにより現像し、現像されたトナー像を記録材に転写後、感光体上に残留するトナーを除去する工程を有する画像形成方法において、表面摩擦係数( $\mu$ )が1.5以下の電子写真感光体、及びトナーの添加剤遊離率が0.5～20%のトナーを使用することを特徴とする画像形成方法にある。

【0010】前記トナーの添加剤遊離率はパーティクルアナライザーにより容易に算出することが可能である。具体的には、横河電機（株）製PT1000を用い以下の条件にて測定した後、C原子を基準とした金属原子の発光の同期性を以下の式に当てはめて遊離率を求める。

<<横河電機（株）製PT1000の測定条件>>

一回の測定におけるC検出数：500～1500

ノイズカットレベル：1.5以下

ソート時間：20 digits

ガス：O<sub>2</sub> 0.1%、Heガス

金属原子の遊離率（C原子と同時に発光しなかった金属原子のカウント数）／（C原子と同時に発光した金属原子のカウント数＋C原子と同時に発光しなかった金属原子のカウント数）×100

【0011】本発明の第3は、感光体の最表面層に少な

くともシリコンオイルがバインダー樹脂に対して0.05～5重量%含有されていることを特徴とする前記第1～2の画像形成方法にある。

【0012】本発明の第4は、感光体の最表面層に少なくともシリコンオイルとフッ素系界面活性剤が含有されていることを特徴とする前記第1～3の画像形成方法にある。

【0013】本発明の第5は、トナーの疎水性無機微粒子による被覆率が30%～150%であることを特徴とする前記第1～4の画像形成方法にある。

【0014】本発明の第6は、疎水性無機微粒子が、少なくとも2種類以上の一次粒径の異なる無機微粒子であることを特徴とする前記第1～5の画像形成方法にある。

【0015】本発明の第7は、少なくともシリコンオイル又はヘキサメチルジシラザンで処理された疎水性無機微粒子であることを特徴とする前記第1～6の画像形成方法にある。

【0016】本発明の第8は、前記第1～7の画像形成方法に使用される、後処理剤として少なくとも0.05～2.0重量%の疎水性無機微粒子（一次粒子の平均粒子径が100nm以下）が添加されたこと、又は添加剤遊離率が0.5～20%であることを特徴とするトナーにある。

【0017】本発明の第9は、前記第1～7の画像形成方法に使用される、表面摩擦係数( $\mu$ )が1.5以下であることを特徴とする電子写真感光体にある。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。これまでに感光体表面の減耗が極めて少なく高画質高寿命となるための画像形成方法及び装置においては、トナーや紙粉によるフィルミングが発生しやすい問題があった。そこで本発明者等は感光体の低減耗とフィルミングを両立できるシステムを検討した。本発明者等は、この問題を解決するために鋭意検討したところ、本発明のごとき高感度、高速応答性の高耐久感光体と適度の対感光体摩擦性を持つ現像剤を組み合わせることで極めて優れた特性を有することを見だし本発明に至った。

【0019】一般に、電子写真感光体にその回転方向に対してトレーリング方向にクリーニングブレードを当接させてクリーニングする方式であると現像剤のクリーニング不良を防止するために硬度の大きなクリーニングブレードが使用される。このため電子写真感光体へのクリーニングブレードの当接圧を大きくする等の必要性が生じるため繰り返し使用時の電子写真感光体の摩耗量が増大する。従って、電子写真感光体に電子写真感光体の回転方向に対してカウンター方向にクリーニングブレードを当接させてクリーニングする方式の方が耐摩耗性点で有利となるわけであるが本発明者らの検討によれば、電

子写真感光体の最表面層の表面摩擦係数が1.5を超えるとクリーニングブレードの反転、ヒビ等の不都合が生じることが判明した。従って、本発明電子写真感光体は最表面層の表面摩擦係数を1.5以下、好ましくは1.0以下にすることを特徴とする。また、本発明においては、電子写真感光体へのクリーニングブレードの当接角は $5^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 、好ましくは $10^{\circ} \sim 30^{\circ}$ に設定することが望ましい。なお、ここでいう表面摩擦係数は電子写真感光体上に現像剤の薄層を設けた後にクリーニングブレードを当接させて測定した値である。

【0020】さらに体積平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のトナーに、後処理剤としてトナーに対して0.05~2.0重量%の疎水性無機微粒子（一次粒子の平均粒径が $100 \text{nm}$ 以下）を添加することで、疎水性無機微粒子が適度に感光体表面を摩耗させ、感光体の極表面のフルミング要因物質を除去し、フィルミングを防止している。ここで0.05重量%未満の添加量では摩耗性を十分発揮せず、また2.0重量%より多く添加すると、無機微粒子の影響による画質低下や、無機微粒子そのものによるフィルミング等が発生するため好ましくない。さらに、体積平均粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のトナーを用いることで高画質な画像を形成し、一次粒径 $100 \text{nm}$ 以下の疎水性無機微粒子を用いることで、無機微粒子自身のフィルミング等の弊害を防ぎ、環境安定性の優れた摩耗性、帯電特性を実現させている。トナー体積平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることにより、細線再現性に優れた高画質な画像を得ることが可能であった。ここで、トナー体積平均粒径の測定は、種々の方法によって測定可能であるが、本発明では米国コルター・エレクトロニクス社製のコルターカウンターT AIIを用いた。

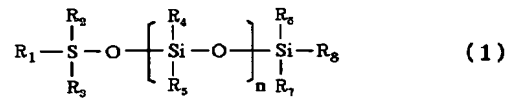
【0021】さらにトナーの添加剤遊離率が0.5~20%、より好ましくは1~10%とすることにより、無機微粒子が適度に感光体表面を摩耗させ、感光体の極表面のフルミング要因物質を除去し、フィルミングを防止している。ここで0.5%未満の遊離率ではトナーに対する流動付与効果が低いために十分な摩耗性を発揮せず、また20%より多いと、遊離した添加剤自体の影響によるフィルミング等が発生するため好ましくない。

【0022】本発明の電子写真感光体は、好ましくは最表面層にシリコンオイルをバインダー樹脂に対して0.05~5重量%、好ましくは0.1~2重量%含有させる。このような構成によると最表面層の表面摩擦係数の小さい（1.5以下）電子写真感光体が容易に得られる。シリコンオイルは電荷移動物質やバインダー樹脂との相溶性からバインダー樹脂に対して5重量%を超えて含有させると塗工液が白濁する。また、バインダー樹脂に対して0.05重量%未満であると表面摩擦係数低減効果を得ることができない。

【0023】本発明で用いられるシリコンオイルとしては例えば、下記一般式Iで示されるものが挙げられ

る。

【化1】



（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 及び $\text{R}_8$ はそれぞれメチル、エチルなどのアルキル基、フェニル、ナフチルなどのアリール基又はメトキシ、エトキシなどのアルコキシ基を示し、これらの基は他の置換基やハロゲン原子などで置換されていてもよい。 $n$ は正の整数である。）

前式（1）で表されるシリコンオイルの具体例としては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニル共重合シリコンオイル等が挙げられる。また、本発明においては、感光体の最表面層にシリコンオイルとフッ素界面活性剤を共に含有させることもできる。フッ素系界面活性剤はそれ単独ではあまり表面摩擦係数低減効果がなくシリコンオイル以上に電荷移動物質やバインダー樹脂との相溶性が悪いためごく微量しか添加できない。しかし両者を併用すると大きな表面摩擦係数低減効果を得ることができる。

【0024】本発明に用いられるフッ素系界面活性剤としては、炭素数2~10のパーフルオロアルキル基を主鎖あるいは側鎖に有する分子量1000から10000のオリゴマーが好ましい。市販品としてはモディバー（日本油脂）、サーフロン（旭硝子）、ディフェンサ（大日本インキ化学）等が上市されている。また、添加剤はバインダー樹脂に対して0.05~2重量%、好ましくは0.1~1重量%が良い。バインダー樹脂に対して2重量%を超えて含有させると電荷移動物質やバインダー樹脂との相溶性から塗工液が白濁する。又バインダー樹脂に対して0.05重量%未満であると表面摩擦係数低減効果を得ることができない。また、本発明に用いる感光体の電荷移動層の膜厚を $10 \sim 35 \mu\text{m}$ にすることで、高速応答性に優れ、高画質で、削れによる帯電低下の少ない感光体とすることができ、さらに好ましい。

【0025】本発明に用いるトナーの疎水性無機微粒子による被覆率を30%~150%とすることで、より高画質な画像を提供できるので好ましい。前記の範囲より小さいと「文字の中抜け」の目立つ画像等となりやすく好ましくない。また前記の範囲より大きいと、感光体に対する摩耗性が大きくなりすぎる傾向があるため好ましくない。但し、本発明において無機微粒子は一部凝集状態でトナー表面に付着する為、実際の被覆率は低くなっている。本発明における被覆率 $f$ は、次の一般式で算出されたものとする。

$$f(\%) = \Sigma (\sqrt{3/2\pi} \times (D \cdot \rho \tau) / (d \cdot \rho_s) \times C \times 100)$$

（式中、疎水性無機微粒子の粒径を $d$ 、トナーの粒径を

【0028】以下、本発明の実施の態様について詳述する。本発明において条件を満たせば公知の材料、製法、プロセスすべてを使用することができる。本発明に用いる感光体の導電性支持体としては、体積抵抗が $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル、クロム、ニクロム、ハステロイ、パラジウム、マグネシウム、亜鉛、銅、金、白金などの金属、及び合金、酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモンなどの金属酸化物を、蒸着又はスパッタリング又は樹脂バインダー中に分散して塗工することにより、フィルム上もしくは円筒状のプラスチック、紙などに被覆したもの、前記の金属又は金属酸化物又は導電性カーボン

【0030】電荷発生層の膜厚は、 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度が適当であり、好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。電荷発生層は溶剤に樹脂バインダーと共に、電荷発生物質を分散ないし相溶し、これを基体上にもしくは下引層上

に、塗布・乾燥することによって形成される。このような樹脂バインダーとしては、ポリスチン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、フェノキシ樹脂、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂等の、熱可塑性又は熱硬化性樹脂、また高分子有機半導体、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのバインダー樹脂は単独又は混合して用いられる。電荷発生物質とバインダー材料の使用割合は、重量比で100:0~100:50が好ましい。

【0031】溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、ジクロロベンゼン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどが挙げられるが、これらに限定されない。これら溶剤も単独又は混合して用いることができる。

【0032】本発明においては、電荷ブロッキング性を向上させるために感光層と基板の間に下引き層を設けることが好ましい。このような下引き層は、一般には樹脂を主成分とする。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂やシランカップリング剤や有機キレート化合物等よりなるセラミック系などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】下引き層の上には感光層が設けられる。感光層は、単層構造でも積層構造でもよいが、好ましくは電荷発生層と電荷移動層とを持つ、いわゆる機能分離型の積層構造を有するものである。電荷輸送層は電荷輸送物質、バインダー樹脂及び必要ならば可塑剤、レベリング剤を適当な溶媒に溶解し、これを電荷発生層上に塗布し乾燥することにより形成される。

【0034】電荷輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリ- $\gamma$ -カルバゾリルエチルグルタメート及びその誘導体、ビレン-ホルムアルデヒド縮合物及びその誘導体、ポリビニルピレン、ポ

リビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリル)アントラセン、1,1-ビス(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 $\alpha$ -スチルベン誘導体等の電子供与性物質が挙げられる。前記の電荷輸送物質を相溶ないし分散させる電荷移動層のバインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。これらは、単独で用いても混合して用いてもよい。電荷輸送層を形成するための溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、モノクロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、シクロヘキサノン、ジクロロメタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン及びこれらの混合溶媒が望ましい。

【0035】電荷輸送層の膜厚は10~35 $\mu$ mであることが好ましい。また、必要に応じて通常の感光層以外に保護層等を設けてもよい。層形成には塗布する方法が最も一般的であり、塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法及び円型量規制型コーティング法等を用いることができる。

【0036】本発明のトナーに添加する無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと酸化チタン、アルミナが好ましいが、特に限定されない。添加量はトナーに対し0.05から2.0重量%、好ましくは0.3から1.5重量%を用いることができる。本発明に好ましく用いられるものとしては、日本アエロジル社製、MOX80(平均粒子径、約30nm)、OX50(平均粒子径、約40nm)及びTT600(平均粒子径、約40nm)、出光興産社製、IT-PB(平均粒子径、約40nm)及びIT-

PC (平均粒子径、約60nm)、富士チタン工業社製、TAF110A (平均粒子径、約40~50nm) 及びTAF510 (平均粒子径、約40~50nm) 等が都合よく使用できる。これらの無機微粒子は、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0037】疎水化処理剤として例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコーンオイル、 $\alpha$ メチルスチレン変性シリコーンオイル等のシリコーンオイルや、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられるが、特に限定されない。これら疎水化処理剤を前記無機微粒子に処理することにより、本発明に用いる疎水性無機微粒子が作成される。疎水化処理されたシリカ微粒子の商品名としては、HDK H 2000、HDK H 2000/4、HDK H 2050EP、HVK21 (以上ヘキスト) やR972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812 (以上日本アエロジル)、TS530、TS720 (以上キャボット) がある。また、具体的な表面処理されたチタニア微粒子の商品名としては、アナターゼ型やルチル型の結晶性のものや無結晶性のものを使用することができ、T-805 (日本アエロジル) やルチル型としてMT150AI、MT150AFM (以上テイカ) やSTT-30A (チタン工業)、STT-30A-FS (チタン工業) 等がある。

【0038】本発明に用いる疎水性無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100nm以下、好ましくは70nm以下である。この範囲より大きいと、無機微粒子の表面積が少なくなり、その効果は発揮しにくい。またここでの平均粒径は、数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば(株)大塚電子製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である、しかしシリコーンオイル処理後の粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも100個以上の無機微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

【0039】本発明に用いられる現像剤は製法や材料に

関しては公知のものが全て可能である。本発明に用いる電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤とからなり、好ましくは体積平均粒径10 $\mu$ m以下の電子写真用トナーにおいて、外添剤が該トナーに混合されていることを特徴とするものである。本発明に用いるトナー用のバインダー樹脂としては、従来公知のものを広く使用することができる。例えば、ビニル樹脂あるいはポリエステル樹脂あるいはポリオール樹脂が好ましく用いられる。ビニル樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルなどがある。

【0040】ポリエステル樹脂としては以下のA群に示したような2価のアルコールと、B群に示したような二塩基酸塩からなるものであり、さらにC群に示したような8価以上のアルコールあるいはカルボン酸を第三成分として加えてもよい。A群：エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど。B群：マレイン酸、フマル酸、メサコニン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、リノレイン酸、又はこれらの酸無水物又は低級アルコールのエステルなど。C群：グリセ

リン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上のアルコール、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上のカルボン酸など。

【0041】ポリオール樹脂としては、エポキシ樹脂と2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物、もしくはそのグリシジルエーテルとエポキシ基と反応する活性水素を分子中に1個有する化合物と、エポキシ樹脂と反応する活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応してなるものなどがある。

【0042】その他にも必要に応じて以下の樹脂を混合して使用することもできる。エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシポリオール樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0043】また本発明の電子写真用トナーにおける着色樹脂粒子の着色剤としては、トナー用として公知の着色剤が使用できる。イエロー着色剤の具体例として、C. I. Pigment Yellow 1 (Symuler Fast Yellow GH, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 3 (Symuler Fast Yellow 10G H, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 12 (Symuler Fast Yellow GF, 大日本インキ社製、イエロー152, 有本化学社製、ビグメントイエローGRT, 山陽色素社製、スミカブリントイエローST-O, 住友化学社製、ベンジジンイエロー1316, 野間化学社製、セイカファストイエロー2300, 大日精化社製、リオノールイエローGRT, 東洋インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 13 (Symuler Fast Yellow GRF, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 14 (Symuler Fast Yellow 5GR, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Yellow 17 (Symuler Fast Yellow 8GR, 大日本インキ社製、リオノールイエローFGNT, 東洋インキ社製) などが挙げられる。

【0044】マゼンタ着色剤の具体例として、C. I. Pigment Red 5 (Symuler Fast Carmine FB, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 18 (Sanyo Toluidine Maroon Medium, 山陽色素社製)、C. I. Pigment Red, 21 (Sanyo Fast Red GR, 山陽色素社製)、C. I. Pigment Red 22 (Symuler Fast Brill Scarlet BG, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 5

7 (Symuler Brill Carmine L B, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 81 (Symulex Rhodamine Y Toner F, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 112 (Symuler Fast Red FGR, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 114 (Symuler Fast Carmine BS, 大日本インキ社製)、C. I. Pigment Red 122 (Fastogen Super Magenta REO2, 大日本インキ社製) などが挙げられる。

【0045】シアン着色剤の具体例として、C. I. Pigment Blue 15 (Fastogen Blue GS, 大日本インキ社製、Chromofin eSR, 大日精化社製)、C. I. Pigment Blue 16 (Sumitone Cyanine Blue LG, 住友化学社製)、C. I. Pigment Blue 15:3 (Cyanine Blue GGK, 日本ビグメント社製、リオノールブルーFG7351, 東洋インキ社製)、C. I. Pigment Green 7 (Phthalocyanine Green 東京インキ社製)、C. I. Pigment Green 36 (Cyanine Green ZYL, 東洋インキ社製) などが挙げられる。

【0046】ブラック着色剤の具体例としては、カーボンブラック、スピリットブラック、アニワンブラック (C. I. Pigment Black 1) などが挙げられる。着色剤の量としては結着樹脂100重量部に対して、0.1~15重量部が好ましく、特に0.15~9重量部が好ましい。

【0047】本発明の現像剤は、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩 (フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体又は化合物、タングステンの単体又は化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89 (以上、オリエント化学工業社製)、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415 (以上、保土谷化学工業社製)、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434 (以上、

ヘキスト社製)、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147(日本カーリット社製)、銅フタロシアニン、ベリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0048】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0049】本発明に用いるトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物などが挙げられる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2μm程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部である。

【0050】本発明に用いるトナーは離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40~120℃のものであり、特に50~110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10℃/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0051】本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70~150℃のポリオレフィンが好ましく、

さらには当該軟化点が120~150℃のポリオレフィンが好ましい。

【0052】感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0053】本発明において用いられるトナー粒子は粉碎法若しくは重合法によって主に造ることができる。本発明のトナーの製造に用いる方法は、少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、熔融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や熔融混練する工程において、粉碎又は分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは熔融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や熔融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。

【0054】少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで熔融混練する。熔融混練機としては、1軸、2軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この熔融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0055】以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。この粉碎工程が終了した



後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の現像剤を製造する。

【0056】また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0057】本発明に用いるトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びブチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0058】本発明の系では、クリーニングブレードの荷重を従来より低荷重にでき、紙粉等の付着も起こらないが、これは感光体層の減耗低下に極めて有利となる。また、本発明に係るクリーニングブラシの構成素材は任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高い繊維形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えばレーヨン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル酸樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコンアルキッド樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリビニルアセタール（例えばポリビニルブチラール）等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの樹脂は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。特に、好ましくはレーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレンである。

【0059】本発明で用いられる弾性体ゴムブレードは、支持部材上に自由端を持つように設けた構成であることが好ましいが、これに限定されない。弾性体ゴムブレードの自由端は、感光体ドラムの回転方向と反対側（カウンタ）に圧接することが好ましい。弾性体ゴムブレードの、ゴム硬度はJIS A 60～70°、反発弾性は30～70%、ヤング率は $30 \sim 60 \text{ kgf/cm}^2$ 、厚さは1.5～3.0mm、自由長は7～12mm、感光体への押圧力は $15 \text{ g/cm}$ 以下のものが好ましい。

【0060】本発明に用いる画像形成プロセスは、これまでの電子写真プロセス等、条件を満たす公知のプロセスすべてを使用することができる。また、トナー単色によるプロセスだけでなく、2色以上の複色トナーを用いたカラー画像形成プロセスでも良い。画像読み取り時に色分解された分解色ごとの信号を、帯電、レーザー光露光による画像書き込みとそれに対応するカラートナーが現像されるというプロセスを繰り返し、イエロー、マゼンタ、シアン、黒トナーの4色トナー像が、感光体上に形成され一括して記録紙に転写されるものでも良い。また、トナー像の形成方法、記録材への転写方法も異なるものであってもよい。

【0061】更にまた、上記の他、予め画像情報をROM、フロッピー（登録商標）ディスク等の画像メモリに記憶させ、必要に応じて画像メモリ内の情報を取り出して、画像形成部に出力させることができる。従って、画像読み取り部を持つものだけでなく、コンピュータ等からの情報をメモリに記憶させ画像形成部へ出力させる装置も、本発明の画像形成装置に含まれる。これらの最も

一般的なものとして、LEDプリンタやLBP（レーザービームプリンタ）がある。

#### 【0062】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。評価結果は表1に示した。

#### 【0063】実施例1

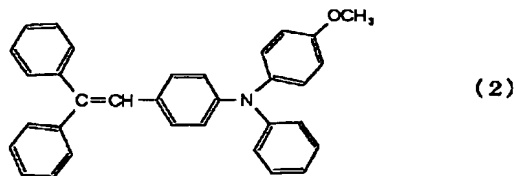
<感光体の作製> 80mmφのアルミニウムドラム上にアルコール可溶性ナイロン（ポリアミド樹脂：商品名、CM8000東レ社製）を約0.2μm下引層として浸漬塗工し、その上に下記電荷発生層塗工液を浸漬塗工し、110℃で10分間加熱乾燥して約0.2μmの電荷発生層を形成した。

【電荷発生層塗工液】φ15cmのガラスボット中に容積1/2の量のφ1cmの焼結酸化ジルコニウムボール（YTZボール）とポリビニルブチラル（商品名XYHL）の2部シクロヘキサノン溶液300部とY型タニルフトロシアニンを12部投入して72時間ミリングした。さらに500部のメチルエチルケトンを追加投入してさらに24時間ミリングして電荷発生層塗工とした。

【電荷移動層塗工液】次に、下記構造式（2）で示される電荷移動物質（D）と下記構造式（3）で示され粘度平均分子量5万であるバインダー樹脂（R）とをD/R=5/10、固形分濃度15％（溶媒：塩化メチレン溶液）となるように調整した後シリコンオイル（KF-50、信越シリコン社製）を0.1％（対R比）加えた電荷移動層塗布液（溶媒：塩化メチレン溶液）を電荷発生層上に浸漬塗工及び加熱乾燥して約2.2μmの電荷移動層を形成して電子写真感光体を作成した。

#### 【0064】

##### 【化2】



(2)

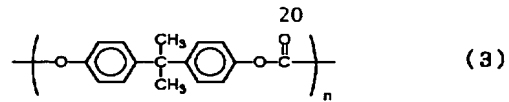
##### 【化3】

#### 【キャリア、現像剤の作製】

シリコン樹脂溶液  
カーボンブラック  
トルエン

これらの処方をもミキサーで30分分散して被覆層形成液を調製した。これを体積平均粒径50μmのフェライト1000部の表面に、流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成しキャリアを作製した。上記のように作製したトナー5部とキャリア100部を容器が転動して攪拌

\*



(3)

次に上記電子写真感光体を通常のカールソンプロセスによる下記仕様の複写機に搭載して10万枚の複写テストを行い画像評価及び複写テスト前後の感光層膜厚を渦電流式膜厚計で測定した。

#### 【0065】（複写機仕様）

クリーニングブレードについて

材質：ポリウレタン系樹脂

反発弾性：50％

硬度：70°

当接角：20°

クリーニングブラシについて

材質：アクリル系樹脂

コピースピード：40枚/分

また、上記仕様の複写機から帯電器、現像器、転写器、クリーニングブラシを取り除きトルクメーターを取り付けた改造機に複写テスト前の電子写真感光体を装着した後電子写真感光体上に現像剤の薄層を設け露光、通紙無しにクリーニングブレードのみ当接させて電子写真感光体を回転させ検知したトルクより表面摩擦係数を求めた。

#### 【0066】<現像剤の作製>

【トナー用母剤着色粒子】

ポリエステル樹脂	80部
スチレン-メチルアクリレート共重合体	20部
カルナウバワックス	5部
カーボンブラック	8部
含金属モノアゾ染料	3部

前記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、ロールミルで130～140℃の温度で約30分間加熱熔融し、室温まで冷却後、得られた混練物をジェットミルで粉碎分級し、体積平均粒径8.0μmの粒径のトナー母体を得た。

【0067】【外添剤との混合】得られた母体100重量部とジクロロジメチルシラン処理された疎水性シリカR972（一次粒子の平均粒径16nm、日本アエロジル）1.0重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き50μmの篩を通過させることにより凝集物を取り除くことにより電子写真用トナーを得た。

40

\*

100部

4部

100部

される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、二成分現像剤を得た。

#### 【0068】実施例2

シリコンオイルの添加量を2％に変えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

50

## 【0069】実施例3

シリコンオイルの添加量を0.05%に変えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0070】実施例4

シリコンオイルの添加量を5%に変えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0071】実施例5

フッ素系界面活性剤（ディフェンサMCF300、大日本インキ社製）を0.1%（対R比）に加えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行なった。

## 【0072】実施例6

フッ素系界面活性剤の添加量を1%に変えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0073】実施例7

フッ素系界面活性剤の添加量を0.05%に変えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0074】実施例8

フッ素系界面活性剤の添加量を2%に変えた以外は実施例1と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0075】実施例9

実施例1において感光体の電荷移動層（CTL）の膜厚を11μmに変えること以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0076】実施例10

実施例1においてトナーの疎水性無機微粒子による被覆率が33%になるように、請求項1の条件範囲内でトナーの体積平均粒径、疎水性無機微粒子の一次粒径、添加量を調整した。

## 【0077】実施例11

実施例1においてトナーの疎水性無機微粒子による被覆率が140%になるように、請求項1の条件範囲内でトナーの体積平均粒径、疎水性無機微粒子の一次粒径、添加量を調整した。

## 【0078】実施例12

実施例1において着色粒子100重量部に対し、疎水性シリカR972（一次粒子の平均粒子径16nm、日本アエロジル）0.5重量部と二酸化チタンMT-150AFM（一次粒子の平均粒子径15nm、テイカ）0.6重量部を混合すること以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0079】実施例13

実施例1において着色粒子100重量部に対し、ヘキサメチレンジシラザンで処理された疎水性シリカH2000（一次粒子の平均粒子径10nm、クラリアントジャパン）0.2重量部と疎水性シリコンオイル処理シリカRY50（一次粒子の平均粒子径40nm、日本アエロジル）1重量部、（二酸化チタンMT-150AFM（一次粒子の平均粒子径15nm、テイカ）0.3重量部を混合すること以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0080】実施例14

実施例1において弾性ゴムブレードの当接方法を感光体の回転方向に対してカウンター方向からトレイル方向に変えた以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0081】実施例15

外添剤としてコロイダルシリカ微粉末AEROSIL TT600（日本アエロジル社製、平均一次粒子径：0.04μm）100gとジメチルシリコンオイル〔KF-96, 100cs（信越化学社製）〕35gを溶剤にて希釈したものをヘンシェルミキサー（三井三池社製）で混合処理し、乾燥後、260℃で加熱処理を行い、35重量%のジメチルシリコンオイルで表面処理されたシリカaを得た。メチルトリメトキシシラン40gを溶解したメタノール-水（95：5）の混合溶媒に、水洗したチタニアCR-EL（石原産業社製、平均一次粒子径：0.3μm）100gを添加し、超音波分散した。次いで、エバポレーターで分散液中のメタノールなどを蒸発させ、乾燥した後、120℃に設定された乾燥機で熱処理し、乳鉢で粉碎して、40重量%のメチルトリメトキシシランで表面処理されたチタニアaを得た。上記シリカa及びチタニアaを用いた以外は実施例5と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0082】実施例16

実施例5においてシリカとしてH2000（クラリアント 平均一次粒子径0.01μm）、チタニアとしてT-805（日本アエロジル 平均一次粒子径0.02μm）を用いた以外は実施例5と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0083】実施例17

実施例16において添加剤混合時の篩を目開き26μmの物に変えた以外は実施例11と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

## 【0084】実施例18

実施例16において添加剤混合後に再度風力分級を行い、遊離している添加剤を除去したサンプルを作成し、評価を行った。

## 【0085】比較例1

実施例1において、着色粒子100重量部に対し、疎水性無機微粒子の添加量を0.03重量部混合する以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0086】比較例2

実施例1において、着色粒子100重量部に対し、疎水性無機微粒子の添加量を2.5重量部混合する以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0087】比較例3

実施例1において、疎水性無機微粒子の一次粒子の平均粒子径を120nmとする以外は実施例1と同様にして評価した。

## 【0088】比較例4

実施例1において、トナーの体積平均粒径を12μmと

する以外は実施例 1 と同様にして評価した。

【0089】比較例 5

シリコンオイルの添加量を 0.01% に変えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプル作成評価を行った。

【0090】比較例 6

シリコンオイルの添加量を 10% に変えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作成しようとしたが、塗工液が白濁したためサンプルが作成できなかった。

【0091】比較例 7

シリコンオイルの添加無しにフッ素界面活性剤を 0.1% 加えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプル作成評価を行なった。

【0092】比較例 8

フッ素界面活性剤の添加量を 5% に変えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作成しようとしたが、塗工液が白濁したためサンプルが作成できなかった。

【0093】比較例 9

シリコンオイルの添加量を 0.01% に変えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプル作成評価を行った。

【0094】比較例 10

シリコンオイルの添加量を 10% に変えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作成しようとしたが、塗工液が白濁したためサンプルが作成できなかった。

【0095】比較例 11

シリコンオイルの添加無しにフッ素界面活性剤を 0.1% 加えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプル作成評価を行なった。

【0096】比較例 12

フッ素界面活性剤の添加量を 5% に変えた以外は実施例 1 と同様にしてサンプルを作成しようとしたが、塗工液が白濁したためサンプルが作成できなかった。

【0097】比較例 13

実施例 16 において添加剤の混合時間を 30 秒間とする以外は実施例 11 と同様にしてサンプル作成、評価を行った。

【0098】＜画像形成装置＞（評価）

上記のように作製した現像剤、トナー及び感光体を（株）リコー製複写機 *image 6550* に搭載して評価を行なった。評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。いずれの項目も 6% 画像面積の画像チャートで 10 万枚ランニング出力した後に画像品質を評価した。

1) 減耗性

10 万枚ランニング出力した後の感光体ドラムの膜厚を測定し、初期との差から減耗膜厚を算出した。

◎: 0.5 μm 以下、○: 0.5 ~ 4.0 μm、×: 4 μm 以上とした。

画像評価

10 万枚ランニング出力した後の画像サンプルを見て地カブリ、中間調画像での白スジや黒スジ、濃淡ムラ等の感光体劣化による画像欠陥の有無及び、画像濃度、細線再現性、画像の鮮やかさ等を調べ、それらを総合的に判断した。

◎: 特に優れる、○: 優れるものを、△: 少し劣る、

×: 極めて劣るものとした。

3) フィルミング

高温高湿環境 (30℃、80%RH) でさらに 1000 枚ランニング出力した後の感光体の表面観察からフィルミングの状態を目視で評価した。

◎: 極めて良好、○: 良好、×: 変色あり (多発) とした。

評価結果を表 1 及び 2 に示す。

【0099】

【表 1】

	シリコン オイル 添加量 %	フッ素 界面活性剤 添加量 %	$\mu$	摩耗性	画像 評価	フィル ミング
実施例1	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例2	2	なし	0.81	○	○	○
実施例3	0.05	なし	1.2	○	○	○
実施例4	5	なし	0.76	○	○	○
実施例5	0.1	0.1	0.73	○	○	○
実施例6	0.1	1	0.68	○	○	○
実施例7	0.1	0.05	0.79	○	○	○
実施例8	0.1	2	0.67	○	○	○
実施例9	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例10	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例11	0.1	なし	0.94	○	○	○
実施例12	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例13	0.1	なし	0.94	○	◎	○
実施例14	0.1	なし	0.94	○	◎	◎
比較例1	0.1	なし	0.94	○	×	×
比較例2	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例3	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例4	0.1	なし	0.94	×	×	○
比較例5	0.01	なし	1.72	×	×	○
比較例6	10	—	—	—	—	—
比較例7	なし	0.1	1.81	×	×	○
比較例8	0.1	5	—	—	—	—

【0100】

【表2】

	感光体			添加剤				評価結果		
	シリコン オイル 添加量	フッ素 系界面 活性剤	感光体 表面 摩擦係	種類	処理剤	平均 一次 粒子径	添加 剤 離率	摩耗 性	画像 評価	フィル ミング
実施例1	0.1	—	0.94	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例2	2	—	0.81	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.018	8	○	○	○
実施例3	0.03	—	1.51	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例4	5	—	0.78	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.018	8	○	○	○
実施例5	0.1	0.1	0.73	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	○	○	○
実施例6	0.1	1	0.88	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.018	8	○	○	○
実施例7	0.1	0.05	0.79	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.018	8	○	○	○
実施例8	0.1	2	0.87	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.018	8	○	○	○
実施例9	0.1	—	0.94	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.018	8	○	○	○
実施例10	0.1	0.1	0.73	シリカ	ジメチルシリコンオイル	0.04	20	○	◎	○
				チタニア	メチルトリメチシラン	0.3				
実施例11	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	13	○	◎	○
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				
実施例12	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	4	◎	◎	◎
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				
実施例13	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	1	◎	◎	◎
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				
比較例1	0.01	—	1.72	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	×	×	○
比較例2	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	0.1	1.81	シリカ	ジメチルジクロロシラン	0.016	8	×	×	○
比較例4	0.1	5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例5	0.1	0.1	0.73	シリカ	ヘキサメチルジシラザン	0.01	25	○	×	×
				チタニア	オクチルトリメチシラン	0.02				

【0101】

＊ 光体面の減耗が極めて少なく、傷が付きにくく、感光体

【発明の効果】本発明によれば、感光体面にトナー等の 30 を痛めることのない、高画質な画像形成方法及びそのた  
 フィルミングを起こさず、クリーニング除去しても、感＊ めのトナー、感光体を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩本 康敬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

(72)発明者 中井 洋志

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

(72)発明者 樋口 博人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB10 CA12 CA26 CB07

CB13 DA07 EA05 EA07

2H068 AA04 AA08 AA28 BA61 BB34

FC08 FC15